

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ

ХАРЬКОВСКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ  
ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА

А. П. Николаев

**ВВЕДЕНИЕ В МАГНЕТОХИМИЮ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Монография

ХАРЬКОВ  
ХНАГХ  
2011

УДК 544.163.3:691.642  
ББК 24.5+35.41  
Н63

**Рецензенты:**

**А. И. Здоров** – к.т.н. – ГОСНИИ «УкрНДЦемент».

**А. В. Ушеров-Маршак** – д.т.н., проф. – Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры.

**Г. Н. Шабанова** – д.т.н., проф. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Рекомендовано к печати Ученым Советом ХНАГХ,  
протокол № 11 от 24.06.2011 г.

**Николаев А. П.**

Н63 Введение в магнетохимию портландцемента: монография /  
А. П. Николаев; Харьк. нац. акад. город. хоз-ва. – Х. : ХНАГХ,  
2011. – 135 с.

ISBN 978-966-695-218-2

Рассмотрены процессы формирования железосодержащих фаз в составе портландцементного клинкера. Адаптированы известные методы магнетохимического анализа для решения теоретических и практических задач цементного производства. В приведенной работе заложены магнетохимические основы последовательного изучения динамики процессов формирования минералов портландцементного клинкера как промежуточного продукта строительной индустрии. Изложенные материалы дополняют существующую методологическую базу исследования цементных материалов. Термин «Магнетохимия портландцемента» введен впервые.

Предназначена для специалистов, работающих в области исследования и производства портландцемента.

УДК 544.163.3:691.642  
ББК 24.5+35.41

© А. П. Николаев, 2011

© ХНАГХ, 2011

ISBN 978-966-695-218-2

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>Глава</b>	<b>1.ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b> .....	9
<b>Раздел</b>	1.1. СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА.....	9
	1.1.1. История портландцемента и его свойства.....	9
<b>Раздел</b>	1.2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	13
	1.2.1. Сырьевые материалы цементного производства.....	13
	1.2.2. Реакционная способность цементных сырьевых смесей .....	15
	1.2.3. Минералы портландцементного клинкера.....	16
	1.2.4. Продукты термообработки сырьевых материалов.....	17
	1.2.5. Производство портландцемента.....	18
<b>Раздел</b>	1.3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ И ФАЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА.....	20
	1.3.1. Основные методы.....	20
	1.3.2. Контроль за процессами формирования минералов клинкера.....	24
	1.3.3. Особенности магнитохимического анализа цементных материалов.....	26
<b>Раздел</b>	1.4. ПАРАМЕТРЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ.....	28
	1.4.1. Основные параметры.....	28
	1.4.2. Классификация материалов по их магнитным свойствам.....	29
	1.4.3. Методы измерения магнитной восприимчивости.....	31
	1.4.4. Структура и магнитные свойства ферритов и алюмоферритов кальция.....	34
	1.4.5. Магнитная восприимчивость железосодержащих фаз клинкера.....	35

<b>Глава</b>	<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>38</b>
<b>Раздел</b>	<b>2.1.ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>38</b>
	2.1.1.Описание рабочей установки.....	38
	2.1.2.Калибровка магнетометра.....	41
	2.1.3.Особенности магнетохимических измерений .....	44
<b>Раздел</b>	<b>2.2.МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>47</b>
	2.2.1. Магнитные свойства цементных сырьевых материалов.....	47
	2.2.2. Синтез ферритов и алюмоферритов кальция, их идентификация.....	53
	2.2.3. Магнитная восприимчивость синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция.....	55
<b>Раздел</b>	<b>2.3. ПРОВЕДЕНИЕ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>59</b>
	2.3.1. Изменение магнитных свойств модельных сырьевых смесей в условиях лабораторного обжига.....	59
	2.3.2. Изменение магнитных свойств промышленных сырьевых смесей при лабораторном обжиге.....	62
	2.3.3. Магнитные свойства материалов из различных зон клинкерообжигательных печей.....	63
	2.3.4. Последовательность формирования алюмоферритных фаз на завершающих стадиях обжига портландцементного клинкера.....	66
	2.3.5. Влияние химического состава клинкера на результаты его магнетохимического анализа.....	75
	2.3.6. Реализация проектного состава алюмоферритных фаз портландцементного клинкера.....	79
	2.3.7. Дополнительные особенности формирования алюмоферритов кальция в составе портландцементного клинкера.....	82
	2.3.8. Резюме.....	88

<b>Раздел</b>	<b>2.4. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>89</b>
	2.4.1. Методика определения стехиометрического состава алюмоферритной фазы клинкера и расчета его уточненного минералогического состава.....	89
	2.4.2. Стехиометрия алюмоферритных фаз промышленных клинкеро.....	90
	2.4.3. Определение минералогического состава клинкера в портландцементе.....	92
	2.4.4. Анализ состояния структуры минералов клинкерного конгломерата .....	97
	2.4.5. Определение завершенности обжига портландцементного клинкера.....	105
	2.4.6. Метод магнетохимического сопоставления структурного и химического потенциала различных клинкеро.....	109
	2.4.7. Применение магнетохимического анализа для исследования процессов гидратации алюмоферритов кальция в составе портландцемента.....	111
<b>Раздел</b>	<b>2.5. ПРИКЛАДНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАГНЕТОХИМИИ.....</b>	<b>117</b>
	2.5.1. Степень спекания клинкерного конгломерата и активность цемента на его основе.....	117
	2.5.2. Определение запесоченности цементных сырьевых материалов.....	123
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>126</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>129</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Проведение исследований, изложенных в настоящей монографии, вызвано существующей необходимостью более глубокого определения связи между потребительским качеством портландцемента (ПЦ) и свойствами его основы – портландцементного клинкера (ПЦК). Данная задача затруднена существующим дефицитом информации о качестве произведенного клинкера, которое определяется дефектностью структуры составляющих его минералов и их количественным соотношением. Проблема недостаточности информации вызвана близостью и взаимным наложением известных характеристических признаков клинкерных минералов, что приводит к взаимному экранированию данных признаков при исследовании клинкерного конгломерата и затрудняет его количественный и качественный анализ.

Для решения вышеизложенной проблемы автором предложено использовать известные методы магнетохимии, основанные на определении магнитных характеристик исследуемых систем. Наличие магнитной структуры только у железосодержащих фаз промежуточных и конечных продуктов обжига цементных материалов позволяет рассчитывать на возможность селективного (избирательного) анализа данных фаз в исследуемых конгломератах без экранирующих помех остальных минералов клинкера.

Магнетохимия – часть физической химии, в которой изучают связь между магнитными, химическими и структурными свойствами материалов.

В монографии приведено описание последовательной адаптации известных методов магнетохимического анализа для решения теоретических и практических задач цементного производства и показана результативность их комплексного применения, что обосновывает возможность введения автором термина «Магнетохимия портландцемента».

Теоретическая часть книги содержит краткий обзор проблем, связанных с динамикой и кинетикой формирования минералов портландцемента. Проведен анализ методов химии, петрографии, рентгенографии, ИК- спектроскопии и термографии с точки зрения их информативности при определении минералогического состава портландцементного клинкера. Показано преимущество магнетохимии в установлении стехиометрии алюмоферритных фаз клинкера и других его параметров по сравнению с существующими методами.

В монографии приведена классификация магнитных свойств материалов, сделан обзор методов и используемой аппаратуры для измерения удельной магнитной восприимчивости.

Приведены данные, которые показывают наличие зависимости удельной магнитной восприимчивости алюмоферритов кальция от их стехиометрического состава. Указанная зависимость проявляется в процессе замещения ионов железа на диамагнитные ионы алюминия в магнитной структуре двухкальциевого феррита, в результате которого происходит изменение результирующего магнитного момента образующихся алюмоферритов кальция.

Экспериментальная часть содержит описание рабочего магнетометра и условий его калибровки для измерения магнитной восприимчивости проб цементных материалов.

Выполнен синтез ферритов и алюмоферритов кальция различного стехиометрического состава. Проведена идентификация продуктов синтеза методом рентгеноструктурного анализа. Исследованы магнитные свойства полученных соединений и их твердых растворов. Определен характер изменения величины удельной магнитной восприимчивости в зависимости от степени диамагнитного разбавления алюмоферритов кальция.

В лабораторных условиях осуществлен синтез модельных клинкеров с различным составом алюмоферритных фаз, исследован характер формирования этих фаз и их магнитных свойств на завершающих этапах обжига портландцементного клинкера. При этом использовали определенные в рамках данной работы значения магнитных параметров ферритных соединений и твердых растворов алюмоферритов кальция.

Показана возможность применения магнетохимического анализа для селективного изучения последовательности формирования железосодержащих фаз в промежуточных и конечных продуктах обжига портландцементных сырьевых смесей с определением кинетических параметров исследуемых процессов.

Использована магнетохимическая индивидуальность алюмоферритных фаз портландцементного клинкера в разработке селективных методов уточнения его фазового состава.

Разработана методика определения содержания минералов клинкера в составе бездобавочных портландцементов.

Определены методологические основы контроля диффузионного состояния клинкерного конгломерата с применением вторичной термообработки анализируемых материалов, предварительно дошихтованных специальными маркерами.

Использована структурная зависимость магнетохимических параметров для оценки степени завершенности обжига клинкерного конгломерата путем его дополнительного дожига.

Показана возможность определения величины градиента химического и структурного потенциала в смеси двух клинкеров по измеряемому магнетохимическому отклику анализируемой системы при ее дополнительной термообработке.

Приведены примеры применения методов магнетохимии для решения некоторых прикладных задач цементного производства, таких как, определение абразивных свойств клинкерного конгломерата, запесоченности цементных сырьевых материалов, износа ферромагнитных бронефутеровок цементных и сырьевых мельниц, а также мелющих тел.

Показана возможность применения методов магнетохимического анализа для исследования гидратации алюмоферритных фаз в составе портландцемента.

Обозначены направления дальнейшего развития магнетохимии портландцемента.

Материалы исследований, изложенные в монографии, могут стать полезным дополнением к существующим методам анализа клинкера и портландцемента.

В рамках работы не затрагивалось влияние возможных каталитических и модифицирующих составляющих ПЦК, считая, что данные вопросы следует рассматривать после определения основных закономерностей в практически новой для магнетохимии области исследований.

Книга охватывает почти 30 летний период экспериментальных работ автора в институте «Южгипроцемент» и в Харьковском институте инженеров коммунального хозяйства. Она рассчитана на специалистов, работающих в области исследования и производства портландцемента.



# **Глава 1.**

## **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

### **Раздел 1.1**

#### **СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

##### **1.1.1 История портландцемента и его свойства**

История развития портландцемента, как самостоятельного гидравлического вяжущего материала, берет начало с публикаций двух книг русского инженера Челиева Е. Г. «Трактат об искусстве приготавливать хорошие строительные растворы» в 1822 г. и «Полное наставление, как приготавливать дешевый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений» в 1825г, а также опубликованного в 1824 г патента «Усовершенствованный способ производства искусственного камня», – англичанина Дж. Аспдина. Гидравлическое вяжущее, описанное Челиевым, ближе по способу изготовления и свойствам полученного материала к современному портландцементу. Вяжущее Аспдина не было портландцементом в существующем понятии этого термина, а представляло собой разновидность романцемента, изготовленного при несколько повышенной температуре обжига.

Несмотря на свою почти 190-летнюю историю существования, портландцемент остается одним из самых прогрессивных современных строительных материалов.

Портландцемент в существующем виде – это обобщенный результат мировой науки и практики в области производства и потребления вяжущих материалов. Необходимо отметить существенный вклад в становлении науки о цементе таких выдающихся ученых отечественной школы, как:

Белелюбский Н. А., Байков А. А., Боженков П. И., Болдырев А. С., Будников П. П., Бутт Ю. М., Власова М. Т., Волженский В. К. Кравченко И. В., Кузнецова Т. В., Малюга И. Г., Мчедлов-Петросян О. П., Пащенко А. А., Полак А. Ф., Пономарев И. Ф., Ратинов В. Б., Ребиндер П. А., Скрамтаев Б. Г.,

Стрелков М. И., Тимашев В. В, Торопов Н. А., Шуляченко А. Р., Юдович Б. Э., Юнг В. Н.

По мере углубления представлений о механизме твердения портландцемента были получены цементы со специальными свойствами, такие как: быстротвердеющие и особо быстротвердеющие (БТЦ и ОБТЦ); стойкие к всевозможным видам химической агрессии; с низким тепловыделением при твердении; для защиты от теплового воздействия и радиоактивного излучения; цементы для изделий с регулируемым расширением и усадкой; шлакопортландцементы и многие другие специальные вяжущие.

В настоящее время портландцемент – достаточно удобный материал для производства на его основе бетонов и растворов общестроительного назначения. Однако, при решении специфичных задач потребителям приходится сталкиваться с затруднениями при прогнозировании поведения портландцемента. Так, например, несмотря на тщательный контроль вещественного состава и состояния всех компонентов бетона при использовании автоматических систем управления (АСУ) производства товарного бетона, нередко происходят отклонения от его проектируемой активности из-за нестабильности свойств цемента. Также известно, что технологи ЖБК завышают содержание портландцемента в бетоне для ответственных объектов из-за неуверенности в его свойствах. Особенно хорошо известна неадекватность поведения портландцемента при производстве пластифицированного бетона даже в рамках применения химических добавок одного и того же состава.

Необходимо отметить прямую зависимость от минералогического состава используемого клинкера практически всех эксплуатационных свойств изделий на основе портландцемента, таких как их прочность на сжатие и изгиб, стойкость к химическим агрессиям, долговечность, ползучесть, морозостойкость, стойкость к попеременному увлажнению и высыханию и т.д. [1–5]. Многие потребительские свойства портландцемента зависят не только от минералогического состава используемого клинкера, но и от дефектности структуры его минералов, определяющейся динамической

последовательностью и кинетическими факторами физико-химических и химических превращений, происходящих при обжиге цементных сырьевых смесей. Динамика и кинетика процессов формирования клинкерных минералов зависит от технологических и физико-химических факторов при производстве клинкера. К таким факторам можно отнести: состояние сырьевых материалов; способы их подготовки и гомогенизации; выбор химического состава клинкера; принятые технологические схемы обжига; скорость охлаждения клинкерного конгломерата; время нахождения клинкера в силосах.

Остальная часть свойств портландцемента зависит от его вещественного состава, степени реализации возможностей технологических схем измельчения конечного продукта, а также условий хранения до момента использования.

В указанной последовательности определяющих факторов качества цемента были проведены многочисленные исследования влияния природы сырьевых материалов и корректирующих добавок, режимов их подготовки и термообработки на свойства конечной продукции [6 – 9]. При этом уделялось значительное внимание химико-минералогическому составу сырьевых компонентов, дефектам их структуры, наличию и состоянию примесей, степени природной гомогенизации, физико-механическим свойствам сырьевых материалов, процессам седиментации и агрегации, легирующим и каталитическим добавкам, степени диспергации сырьевых компонентов, условиям их гомогенизации в различных технологических схемах, механохимическим процессам.

Многие исследования были связаны с изучением физико-химических превращений, как в отдельных сырьевых компонентах, так и в их совокупности, происходящими в подготовительных зонах обжига в процессе перемещения материала в обжиговых агрегатах. Начиная с температур твердофазного синтеза, исследования полупродуктов обжига приобретали актуальность с позиции появления промежуточных материалов, из которых и происходит непосредственное формирование самого конечного продукта практически со всем его спектром потребительских свойств [10 – 13].

Значительное количество исследований было посвящено реакциям в присутствии жидкой фазы (температуры после 1280 ° С), так как именно при этом формируется все многообразие свойств ПЦК.

Не остались без внимания и процессы, происходящие в клинкерном холодильнике, при которых происходит коррекция всех свойств конечных продуктов обжига путем фиксации их структурного состояния.

Однако, не смотря на многочисленность проведенных работ, на настоящее время еще существуют проблемы в определении фазового состава ПЦК и состояния структуры его минералов, зависящих от завершенности процессов минералообразования при обжиге, что вызывает необходимость расширения методологической базы изучения объектов цементного производства и продолжения исследований в данном направлении.

## Раздел 1.2

### ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОБЪЕКТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 1.2.1 Сырьевые материалы цементного производства

Портландцементный клинкер – это, прежде всего, конгломерат определенной совокупности минералов, которые обладают необходимыми вяжущими свойствами, реализующимися в процессе взаимодействия цемента с водой. Данная совокупность, в свою очередь, сформирована из конкретного количества химических соединений, что и определяет необходимый вещественный и количественный состав сырья для производства ПЦК. Процентный химический состав обычного клинкера в пересчете на основные оксиды колеблется в пределах:

$\text{CaO}$  (63 – 66);  $\text{SiO}_2$  (21 – 24);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4 – 8);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( 2 – 5%).

Для удобства корректировки цементных композиций используют модульные характеристики: коэффициент насыщения (КН); силикатный (n) и глиноземный (p) модули [4].

При полном усвоении  $\text{CaO}$  и отсутствии в клинкере сульфатных и магниевых соединений величины модульных характеристик имеют следующие выражения:

$$\text{КН} = (\text{CaO} - 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3) / 2,8\text{SiO}_2; \quad (1)$$

$$n = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3); \quad (2)$$

$$p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3. \quad (3)$$

Для производства портландцементного клинкера используют, в основном, карбонатные и глинистые породы [8]. Их смесь после спекания должна обеспечить возможность получения заданного минералогического состава клинкера.

Карбонатные породы поставляют в сырьевую шихту  $\text{CaO}$ , глинистые –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Однако, часто у глин соотношение оксидов алюминия и

железа выше, чем у клинкера, поэтому приходится вводить третий компонент – корректирующую железистую добавку, которая вносит в сырьевую смесь недостающее количество оксида железа. В этом случае используют пиритные огарки (побочный продукт производства серной кислоты) и ряд других железосодержащих добавок.

Переработка сырья включает в себя добычу отдельных компонентов, их транспортировку, измельчение, дозирование, смешивание компонентов, в том числе и корректирующих, их гомогенизацию, подачу смеси на обжиг [10, 11, 13].

В зависимости от особенности приготовления сырьевых смесей различают три способа производства ПЦК: мокрый, сухой и полусухой [8, 10]. При мокром способе сырьевые материалы после их дробления тонко измельчают в мельницах в присутствии воды, получая текучую сметанообразную массу с содержанием воды 35-50%, так называемый сырьевой шлам. При сухом – сырьевые материалы высушивают, а затем тонко измельчают. Полусухое приготовление отличается от сухого тем, что сырьевую смесь перед обжигом гранулируют при влажности 10-14%.

В физических превращениях сырьевых шихт, приготовленных по мокрому и сухому способам, на начальной стадии обжига имеются различия. При дальнейшем обжиге после полного высушивания шлама физико-химические превращения материалов различий не имеют. При мокром способе производства используют длинные вращающиеся печи, в которых осуществляют все физико-химические процессы образования цементного клинкера. В печах сухого способа производства нагрев сырьевой муки и подготовительные процессы идут в циклонных теплообменниках, окончательная декарбонизация и процессы клинкерообразования происходят в коротких вращающихся печах.

### **1.2.2 Реакционная способность цементных сырьевых смесей**

В разделе 1.1.1 упоминается многостадийный динамический характер процессов минералообразования портландцементного клинкера. Опосредованная связь между начальными и конечными стадиями обжига заключается в том, что конечные продукты каждой предыдущей стадии являются начальными для каждой последующей. Для поступающей на обжиг сырьевой шихты ее состояние является конечной стадией процессов сырьевого передела. В дальнейшем, практически все свойства сырьевой шихты, в той или иной мере отразятся на состоянии клинкера при его выходе из печи [14 – 16].

По своим свойствам сырьевые смеси отличаются друг от друга. Существуют два основных уровня степени однородности цементной шихты. Один из них поддается управлению и зависит от достижения дисперсности и гомогенности сырьевой смеси на технологических стадиях сырьевого передела. Другой – заложен самой природой и зависит от минералогии сырьевых компонентов и степени их природной гомогенизации. Известно, что существуют практически готовые для цементного производства карбонатно – глинистые породы, так называемые мергели- натуралы [5, 10]. Той степени гомогенности между карбонатом и глиной, которая получилась за многие тысячелетия формирования ископаемых материалов, достичь искусственными методами цементного производства практически невозможно. В то же время при обжиге такой сырьевой смеси все процессы минералообразования, особенно на ранних стадиях, будут существенно отличаться от аналогичных для смеси, составленной из чистых материалов.

Другим не менее значимым фактором, влияющим на обжигаемость сырьевых смесей, является запесоченность их исходных компонентов. Наличие в сырье зерен кварца особенно сказывается на завершающих стадиях обжига при его растворении в клинкерном расплаве.

### 1.2.3 Минералы портландцементного клинкера

При обжиге портландцементных сырьевых смесей в результате взаимодействия оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуются основные клинкерные минералы и алюмоферритные твердые растворы, содержание которых может колебаться в пределах:

- трехкальциевый силикат (алит)  $3\text{CaO SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$  – 45-60%;
- двухкальциевый силикат (белит)  $2\text{CaO SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$  – 15-40%;
- трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$  – 5-15 %;
- алюмоферриты кальция  $(\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y)$  – 10-20%.

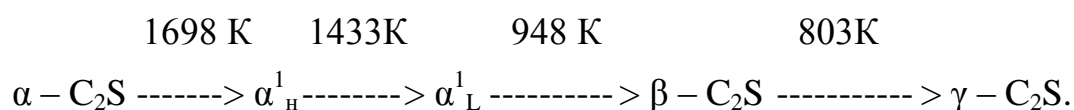
Клинкерные минералы не являются чистыми стехиометрическими соединениями, а представляют собой фазы, в которых растворены примесные оксиды [7, 9, 12, 17 – 22].

**Алит** (фаза трехкальциевого силиката) является основным клинкерным минералом, определяющим скорость твердения цемента и прочность изделий на его основе. При комнатной температуре  $\text{C}_3\text{S}$  имеет тригональную структуру и построен из кремнекислородных тетраэдров. Ионы кальция связывают тетраэдры и находятся в октаэдрической координации.

При кристаллизации из расплава  $\text{C}_3\text{S}$  образует твёрдые растворы, захватывая в свою структуру  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . Ионы кальция могут входить в алит сверх его стехиометрии, располагаясь в октаэдрических пустотах.

Алит может существовать в виде триклинной, моноклинной или тригональной модификации, что зависит от концентрации и ассортимента примесей.

**Белит** (фаза двухкальциевого силиката). Для белита характерен полиморфизм. Различают пять его структурных форм [7]:



Белит в клинкере является активной  $\beta$  – формой  $\text{C}_2\text{S}$ , решетка которого слегка искажена присутствием примесных ионов.



**Трехкальцевый алюминат  $C_3A$ .** Этот минерал не проявляет полиморфизма, плавится с разложением при  $1542^{\circ}C$  с образованием  $CaO$  и расплава.  $C_3A$  имеет кубическую решетку. В промышленных клинкерах  $C_3A$  содержит  $MgO$ . В  $C_3A$  может растворяться также и  $SiO_2$ .

**Алюмоферриты кальция.** Н.А.Торопов показал, что минерал браунмиллерит ( $C_4AF$ ) представляет собой один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах кальция [23]. В системе  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  состав твердых растворов претерпевает изменение от  $C_2F$  до  $C_6A_2F$ . Стехиометрия алюмоферритной фазы в клинкере зависит от режима его охлаждения и соотношения  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  в сырье, ее предельный состав определен как  $C_8A_3F$  [21 – 24].

По современным представлениям, в серию твердых растворов алюмоферритов входят  $C_6AF_2$ ,  $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$  и  $C_8A_3F$ . Образование того или иного твердого раствора будет зависеть от химического состава обжигаемого клинкера и наличия примесей.

#### **1.2.4 Продукты термообработки сырьевых материалов**

К основным материалам, полученным в результате термообработки цементных сырьевых смесей, можно отнести продукты термодеструкции, а также полиморфных и химических превращений. Данные о полиморфных превращениях и температурных интервалах устойчивости образующихся фаз в процессе обжига, как в отдельных компонентах цементных сырьевых смесей, так и в их совокупности, а также влияние на указанные параметры различных легирующих и каталитических добавок, достаточно полно и подробно описаны в книгах Ю. М. Бутта и В. В. Тимашова «Портландцемент» и «Портландцементный клинкер» [6, 7].

Непосредственное формирование продуктов обжига из сырьевых смесей портландцементного клинкера – это сложный многостадийный процесс, представляющий собой определенную последовательность физико-химических

превращений, инициированных подводом тепловой энергии. Физические явления, такие как теплоподвод, испарение, диффузия, плавление, растворение, кристаллизация, рекристаллизация, предшествуют химическим превращениям, контролируют их и завершают формирование клинкера, как полиминерального твердого тела.

В. Н. Юнг условно разделил длинную вращающуюся печь мокрого способа производства на 6 технологических зон: 1 – зона испарения или сушки, 2 – подогрева шихты, 3 – кальцинирования, 4 – экзотермических реакций, 5 – спекания и 6 – охлаждения [8, 25].

Спекание портландцементного клинкера происходит в результате трех основных процессов, частично или полностью налагающихся друг на друга:

- плавления – перехода продуктов промежуточных реакций из твердой фазы в жидкую и растворения в ней реагирующих компонентов;
- диффузии ионов от мест их перехода в расплав к местам образования новых твердых фаз;
- кристаллизации – образования твердых фаз из расплава.

Реакция образования алита и кристаллизация его из расплава происходят следующим образом:  $C_2S$  и  $CaO$  растворяются в расплаве и при взаимодействии между собой образуют  $C_3S$ . Растворимость алита в расплаве низкая. Поэтому он выделяется из жидкой фазы в виде мелких кристаллов, которые затем увеличиваются в размерах. Вследствие этого концентрация  $C_2S$  и  $CaO$  в расплаве снижается, и в нем последовательно происходит растворение их новых порций. Процесс продолжается практически до полного связывания свободного  $CaO$ .

### **1.2.5 Производство портландцемента**

Портландцемент получают измельчением ПЦК совместно с гипсовым камнем и активными или инертными добавками [10, 11]. Гипсовый камень в данном случае выступает в качестве компонента для образования первичных продуктов, регулирующих сроки схватывания полученного портландцемента. Эту роль выполняет минерал эттрингит –  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32 H_2O$ ,

образующийся на базе двухгидрата гипса и трехкальциевого алюмината. Механизм управления динамикой схватывания цемента основан на экранирующем действии слоя первичных продуктов гидратации, который образуется на поверхности частиц клинкера и регулирует в дальнейшем доступ к ним воды затворения. Дозировку гипса осуществляют из расчета содержания в измельчаемом клинкере трехкальциевого алюмината [26].

Добавки в цемент используют с целью снижения себестоимости цемента либо придания ему специальных свойств. Они подразделяются на активные минеральные и добавки наполнители. Активные добавки имеют гидравлические или пуццолановые свойства и делятся на природные и техногенные.

К гидравлическим добавкам относят техногенные продукты, способные самостоятельно проявлять некоторые вяжущие свойства, как например активированные доменные металлургические шлаки. В щелочной среде твердеющего портландцемента, как правило, данная способность усиливается.

Пуццолановыми добавками называют природные или искусственные материалы, которые в тонкоизмельченном состоянии самостоятельно не обладают вяжущими свойствами, но способны вступать во взаимодействие с известью твердеющего цемента. Как правило, это кислые добавки, содержащие активный кремнезем.

## Раздел 1.3

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ И ФАЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

#### 1.3.1 Основные методы

Петрографический анализ возник на основе исследований оптических свойств минералов при помощи поляризационного микроскопа, который позволяет увеличивать изображение образца и рассматривать его в поляризационном свете, как при параллельном, так и при сходящемся ходе оптических лучей [27, 28]. Метод использован для идентификации минералов клинкера путем измерения их оптических констант, установления некоторых кристаллографических особенностей строения клинкерных фаз (габитуса, спайности, трещиноватости, зональности, наличия включений, пористости и т. д.). Петрографический анализ также может включать в себя определение микротвердости минералов путем измерения оттисков от вдавливания в них алмазной пирамидки.

Оптическим методом можно анализировать порошкообразные материалы в иммерсионных средах, а также специально изготовленные тонкие прозрачные пластинки-шлифы в проходящем свете, и полированные срезы клинкерных гранул – в отраженном. Также возможна комбинация приготовления прозрачно-полированных шлифов, которые позволяют анализировать один и тот же участок объекта, как в проходящем, так и в отраженном свете. Для выявления минералов различных фаз клинкера в полированных шлифах применяют их травление специальными реактивами с избирательными окрашивающими свойствами. Подсчет количества минералов осуществляют линейным методом или по площади.

Рентгенографический анализ основан на явлении дифракции электромагнитного излучения в рентгеновском диапазоне его частот на кристаллографически упорядоченных атомах и ионах кристаллических

материалов [27]. В рамках такой модели кристалл выглядит как набор параллельно расположенных и равноудаленных друг от друга плоскостей, в пределах которых расположены все атомы вещества. Такого рода параллельные плоскости проходят внутри кристалла в самых различных направлениях. В данном случае поверхность кристалла можно представить как дифракционную решетку с параметрами, равными межплоскостным расстояниям, и в отраженных монохроматических рентгеновских лучах можно наблюдать дифракционные явления.

По параметрам дифракционной картины определяют межплоскостные расстояния анализируемых кристаллических веществ и их фазовый состав по снятым заранее рентгенограммам с известными характерными величинами межплоскостных расстояний и определенной интенсивностью соответствующих отражений. Пробы минералов для анализа готовят в виде прессованных порошков или сплавляют.

Рентгенографический анализ позволяет проводить, как качественный, так и количественный фазовый анализ сложных по своему составу материалов, а также определять строение кристаллических решеток индивидуальных соединений. Как метод фазового анализа, он особенно полезен при исследовании твердых растворов, явлений полиморфизма, процессов распада и синтеза новых кристаллических соединений.

Наиболее распространенным и точным методом количественного фазового анализа является метод внутреннего стандарта. Его сущность состоит в том, что к исследуемому материалу добавляют известное количество эталонного вещества, по отношению к которому и строят градуировочные графики на основе чистых синтетических минералов ПЦК. В качестве эталонного вещества, как правило, используют флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), так как его основная аналитическая линия  $d = 31,6$  нм расположена вблизи от аналитических линий минералов клинкера.

Минимальное количество фазы, которое может быть определено рентгеновским методом, зависит от размеров кристаллов, степени их дефектности, постоянства фона рентгенограммы и многих других причин.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) базируется на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом в области инфракрасной части спектра частот электромагнитных колебаний [29 – 31]. В данной области как раз и находятся частоты валентных колебаний молекул многих минералов и химических соединений.

Как правило, ИК – спектрометры работают по двулучевой схеме с дифференциальным сравнением тепловой энергии части инфракрасного излучения, проходящего через исследуемый образец, и части, которая проходит через эталон. При этом спектрометры работают таким образом, что происходит непрерывное последовательное сравнение интенсивности прошедшего через образец и эталон ИК-излучения на всех его зондирующих частотах. В результате прибор записывает спектрограмму с полосами поглощения, последовательность которых индивидуальна для каждого минерала. ИК – спектры часто называют «отпечатками пальцев минералов».

Термографический анализ – наиболее распространенный метод исследования фазового состава [32]. Анализ основывается на измерении величин физических или химических эффектов при нагревании материалов, а именно:

- теплосодержания (дифференциально – термический анализ – ДТА);
- массы (термогравиметрия – TG );
- размеров образца (дилатометрия);
- электропроводности (термокондуктометрия).

В процессе термического анализа можно использовать каждый из перечисленных методов отдельно либо комплексно. Одновременная запись изменений энтальпии и массы одного и того же образца при его нагревании получила название – дериватография.

### Расчет минералогического состава портландцементного клинкера

осуществляют по методу, предложенному В. А. Киндом [27]. Сущность его заключается в следующем. Вначале определяют химический состав ПЦК в пересчете на основные оксиды по известным методикам. Затем вычисляют возможное содержание алюмоферрита кальция на основе имеющегося  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и отвечающего стехиометрии  $\text{C}_4\text{AF}$ . Далее на основе оксида алюминия, оставшегося после формирования  $\text{C}_4\text{AF}$ , рассчитывают возможное содержание трехкальциевого алюмината –  $\text{C}_3\text{A}$ . После чего из оставшегося оксида кальция и диоксида кремния может сформироваться только одно соотношение между двухкальциевым –  $\text{C}_2\text{S}$  и трехкальциевым- $\text{C}_3\text{S}$  силикатами. В данной последовательности стехиометрический состав алюмоферритов кальция является ключевым по отношению расчета содержания всех минералов клинкера.

Рациональный химический анализ основан на избирательном определении свободных оксидов кальция и кремния, их общего количества и содержания в силикатных фазах клинкера, а также количества оксида кальция в составе трехкальциевого алюмината. Стехиометрический состав алюмоферритной фазы и ее количество определяют расчетным путем по остаточному принципу по отношению общего химического состава и данных РХА клинкера [27, 33, 34].

Магнетохимический анализ использует существующую зависимость между химическими, структурными и магнитными свойствами материалов [35]. Его методы основаны на явлении электронного парамагнитного резонанса, эффекте Мессбауэра либо на непосредственном определении магнитной восприимчивости материалов. Применение методов данного анализа к материалам цементного производства носит несколько эпизодический характер.

### **1.3.2 Контроль за процессами формирования минералов клинкера**

Существует много проблем в определении состояния цементных материалов на всех технологических стадиях производства ПЦК. Наиболее сложный из них – контроль за процессами, происходящими при обжиге портландцементного клинкера. Это связано с тем, что когда обжигаемый материал перемещается внутри печи, то он практически находится в «неинформационной» зоне. С другой стороны трудность количественного наблюдения за процессами синтеза новообразований, происходящих в цементных сырьевых смесях при обжиге, начиная с твердофазных реакций, обусловлена их сложным переменным составом и взаимным наложением характеристических параметров новых фаз. Вначале они образуются на поверхности реагирующих материалов и имеют аморфную структуру либо структуру исходных минералов [36]. Данное обстоятельство ограничивает возможности применения известных методов анализа.

Определение минералогического состава ПЦК и завершенности процессов его формирования имеет недостаточный характер, их оценивают по расчетному минералогическому составу клинкера, содержанию в продуктах обжига неусвоенного оксида кальция, результатам петрографического анализа отдельных клинкерных гранул и насыпной массы клинкера (вес литра клинкера) [15, 27, 28]. Данная недостаточность влияет и на результаты оценки термодинамических параметров процесса клинкерообразования. Это связано с тем, что при расчете величин изменения изобарно-изотермического потенциала при образовании минералов используют термодинамические характеристики исходных и конечных минералов, полученных в равновесных условиях [37]. В то же время неизвестно, как далеки от равновесных были условия, при которых происходило формирование минералов ПЦК, а также их стехиометрический и количественный состав.



К основным недостаткам методов, применяемых в исследовании продуктов обжига портландцементных сырьевых смесей с позиции вышеизложенных проблем, можно отнести то, что:

- для оптических методов существует различие минералогического состава, установленного по разным срезам одной и той же клинкерной гранулы, не говоря уже о представительности единичных гранул по отношению всей массы обжигаемого материала;

- рентгенография прекрасно идентифицирует отдельные монофазы клинкера, но для промежуточных продуктов обжига и самого клинкера наложение друг на друга их характеристических рентгеновских линий вызывает трудности количественного определения минералогического состава совокупного конгломерата;

- ИК- спектры продуктов обжига цементных материалов представлены суперпозицией спектров всей совокупности минералов, и результирующая диффузная спектрограмма затрудняет их количественное разрешение;

- расчет минералогического состава по данным химического анализа ПЦК основан на использовании фазовых диаграмм его равновесного состояния и не учитывает способность минералов клинкера растворять в себе другие оксиды. Кроме того, хорошо известно, что в заводских клинкерах стехиометрический состав их алюмоферритных фаз может претерпевать изменение от  $C_6AF_2$  до  $C_6A_2F$ . В таком случае приведенный расчет минералогического состава ПЦК может быть только ориентировочным;

- проведение РХА для определения минералогического состава клинкера – достаточно длительная и сложная процедура, требующая много времени и высокой квалификации специалистов [34]. Кроме того, для РХА фактически не существует других методов оценки корректности его результатов.

### **1.3.3 Особенности магнетохимического анализа цементных материалов**

Подводя итоги приведенного в разделе 1.1.2 краткого обзора недостатков существующих методов анализа продуктов обжига цементных сырьевых смесей, можно отметить, что их общая проблема заключена в сложности разделения характеристических параметров отдельных минералов из совокупных характеристик анализируемых конгломератов.

В то же время известно, что ферриты и алюмоферриты кальция обладают отличительной особенностью по отношению других минералов, содержащихся в продуктах обжига цементных материалов, которая заключается в наличии магнитной структуры у данных соединений и их твердых растворов. Указанная индивидуальность принципиально выделяет методы магнетохимии из существующих методов анализа, так как полностью снимает вышеотмеченную проблему для железосодержащих фаз в продуктах обжига цементных сырьевых смесей.

Изменения магнитных параметров продуктов обжига портландцементных сырьевых смесей можно относить только за счет изменений концентрации и координации ионов железа в ферритах и алюмоферритах кальция, связанных со всем многообразием их химических и физико-химических превращений. Слабый диамагнетизм остальных минералов продуктов обжига не может экранировать магнитные свойства железосодержащих фаз цементных материалов. Отсюда видно, что методы магнетохимического анализа позволяют изучать особенности минералообразования при формировании клинкерного конгломерата, определять состояние минералов и фаз портландцемента, а так же решать другие задачи цементного производства.

Применение методов магнетохимии при исследовании цементных материалов больше относилось к состоянию промежуточных и конечных железосодержащих фаз клинкера [38 – 45] и в достаточной степени не затрагивало сам процесс их формирования в составе продуктов обжига цементных сырьевых смесей. В работах [45 – 50] отмечена взаимосвязь между

условиями формирования алюмоферритных фаз клинкера и свойствами получаемого цемента. Применение методов магнетохимического анализа может позволить более детальное изучение особенностей минералообразования при формировании железосодержащих фаз клинкерного конгломерата, что вызывает потребность адаптировать данные методы к проблемам исследования и производства портландцемента. Одновременно существует необходимость в определении терминов и параметров исследуемых материалов и магнитного поля. Этому и посвящены следующие разделы настоящей работы.

## Раздел 1.4

### ПАРАМЕТРЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ

#### 1.4.1 Основные параметры

Магнитная индукция **B** – векторная величина, определяющая направление и величину силы, которая действует на движущуюся электрически заряженную частицу со стороны магнитного поля, напряженностью **H** в заданной точке [51].

Магнитная индукция определяется, как напряженностью магнитного поля, так и свойствами среды, с характерной для нее магнитной проницаемостью  $\mu$ , которая показывает, во сколько раз магнитная проницаемость вещества больше или меньше проницаемости вакуума.

Напряжённость магнитного поля **H** – векторная величина, являющаяся количественной характеристикой магнитного поля. В вакууме напряжённость магнитного поля совпадает с магнитной индукцией.

Магнитную проницаемость  $\mu$  для изотропных веществ количественно определяют отношением:

$$\mu = B/H. \quad (4)$$

Магнитная индукция в среде (веществе):

$$B = \mu_r \mu_0 H, \quad (5)$$

где  $\mu_r$  — относительная,  $\mu$  — абсолютная проницаемость, а

$\mu_0$  — магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума).

Магнитный момент единицы объема вещества называют намагниченностью **J** (А / м).

Намагниченность можно рассматривать, как напряженность, создаваемую микротоками электронных оболочек атомов и молекул. Поэтому индукцию в веществе можно представить как:

$$B = \mu_0 (H + J). \quad (6)$$

Разделив обе части равенства (9) на  $H$ , получим:

$$B / H = \mu_0 (1 + J / H). \quad (7)$$

Отношение  $J / H$  называют магнитной восприимчивостью вещества  $\chi$ , а из сравнения (8) и (10) следует, что

$$\mu = (1 + \chi) \quad (8)$$

Магнитная восприимчивость – это мера отклика материала на воздействие на него внешнего магнитного поля.

#### 1.4.2 Классификация материалов по их магнитным свойствам

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно разделить на пять групп: *диамагнетики*, *парамагнетики*, *ферромагнетики*, *антиферромагнетики* и *ферримагнетики*. Перечисленным видам магнетиков соответствуют пять различных видов магнитного состояния вещества: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм [52, 53].

*Диамагнетики* – вещества, в которых в «чистом» виде проявляется диамагнитный эффект, являющийся результатом воздействия внешнего магнитного поля на молекулярные токи. Происходит небольшое изменение скорости орбитального вращения электронов при внесении атома в магнитное поле. Магнитный момент, возникающий при этом, направлен навстречу внешнему полю:

$\chi = - (10^{-6} - 10^{-7})$ ,  $\mu < 1$ , т.е. диамагнетики выталкиваются из внешнего магнитного поля.

$\chi$  – слабо изменяется от температуры (т. к. диамагнетизм обусловлен внутриатомными процессами, на которые тепловое движение частиц не оказывает влияния). Диамагнетизм присущ всем веществам, однако, в большинстве случаев, он экранируется другими типами их магнитного состояния.

*Парамагнетики* – вещества, которые намагничиваются в направлении вектора магнитной индукции внешнего магнитного поля:

$\chi = (10^{-6} - 10^{-3})$ ,  $\mu > 1$ , т.е. парамагнетики втягиваются во внешнее магнитное поле.

$\chi$  – в большинстве случаев сильно зависит от температуры (т. к. тепловая энергия противодействует созданию магнитной упорядоченности).

При отсутствии внешнего магнитного поля атомы в парамагнетиках обладают магнитным моментом, но из-за теплового движения магнитные моменты распределены хаотично и намагниченность вещества  $J = 0$ .

К парамагнетикам относят вещества с положительной магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля. К числу парамагнетиков относят кислород, окись азота, щелочные и щелочноземельные металлы, некоторые переходные металлы, соединения железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

*Ферромагнетики* — материалы, у которых магнитные моменты атомов расположены не беспорядочно, а в результате обменного взаимодействия ориентированы параллельно друг другу с образованием магнитных доменов:

$$\chi - \text{до } 10^6, \mu \gg 1.$$

$\chi$  – сильно зависит от напряженности внешнего магнитного поля и температуры. Ферромагнетики легко намагничивают уже в слабых магнитных полях.

Температура Кюри ( $T_K$ ) – температура, при достижении которой начинает разрушаться ферромагнитный порядок, и материал переходит в парамагнитное состояние.

Примеры ферромагнетиков: железо, никель, кобальт, их соединения и сплавы.

*Антиферромагнетики* — это материалы, атомы (ионы) которых обладают магнитным моментом, но у антиферромагнетиков магнитные моменты атомов под действием обменного взаимодействия приобретают не параллельную ориентацию, как у ферромагнетиков, а антипараллельную, и полностью компенсируют друг друга:

$$\chi = (10^{-6} - 10^{-3}), \mu > 1$$

Температура Нееля ( $T_N$ ) – температура, при достижении которой начинает разрушаться антиферромагнитный порядок, и материал, как и ферромагнетик, переходит в парамагнитное состояние.

Примеры антиферромагнетиков: хром, марганец, цезий, неодим и др.

*Ферримагнетики* имеют доменную структуру, состоящую из двух или более магнитных подрешеток, связанных антиферромагнитно (антипараллельно). Подрешетки образованы атомами (ионами) разных химических элементов или одинаковых, но с различным их количеством, в связи с чем они имеют различные по величине магнитные моменты, направленные антипараллельно, и поэтому ферримагнетики можно рассматривать, как нескомпенсированные антиферромагнетики.

$$\chi \text{ до } 10^6, \mu \gg 1.$$

При  $T \geq T_n$  материал переходит в парамагнитное состояние.

К ферримагнетикам относятся некоторые упорядоченные металлические и различные оксидные соединения, наибольший интерес из которых представляют ферриты  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ферро- и ферримагнетики относятся к сильномагнитным материалам, остальные группы – к слабомагнитным.

На рисунке 1.4.1 показано направление магнитных моментов атомов в отсутствие внешнего магнитного поля при  $0^\circ\text{K}$  в веществах разной магнитной природы

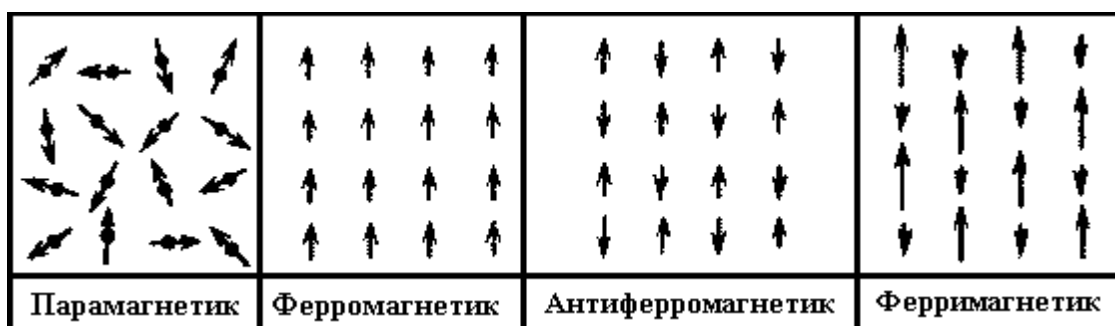


Рис.1.4.1 - Ориентация магнитных моментов атомов для материалов различной магнитной природы

### 1.4.3 Методы измерения магнитной восприимчивости

Все методы измерения магнитной восприимчивости можно разделить на две группы [54 – 57], а именно:

- методы, основанные на измерении силы, действующей на образец в магнитном поле;
- индукционные методы.

Сила  $F$ , действующая на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле, связана с его удельной магнитной восприимчивостью  $\chi$ , массой  $m$ , напряжённостью  $H$  и градиентом напряжённости  $dH/dx$  следующим уравнением:

$$F = \chi m H dH/dx. \quad (9)$$

Из данного уравнения следует, что определение магнитной восприимчивости вещества сводится к измерению силы, действующей на него со стороны магнитного поля известной величины и градиента.

Если образец имеет достаточно малый линейный размер, так что на всём его протяжении выполняется условие  $dH/dx = \text{const}$ , то можно с помощью чувствительных весов измерить силу  $F$  в направлении оси ( $x$ ) и рассчитать магнитную восприимчивость по формуле (9). Такой способ измерения  $\chi$  получил название – метода Фарадея [54].

Если же образец имеет протяжённую форму, то, поместив один его конец в однородное магнитное поле напряжённости  $H$ , а другой – вне поля ( $H = 0$ ), можно измерить силу  $F$ , проинтегрированную по всей длине образца вдоль оси  $x$ . Тогда из уравнения (9), получим:

$$F(x-x_0) = \chi m (H^2 - H_0^2) / 2. \quad (10)$$

Полагая  $H_0 = 0$  и  $(x - x_0) = L$ , где  $L$  – длина образца, получим:

$$F = \chi m H^2 / 2L \quad (11)$$

Определение магнитной восприимчивости, основанное на использовании формулы (11), получило название – метода Гуи [54].

Методы Фарадея и Гуи имеют многочисленные модификации. Их принципиальные схемы показаны на рис. 1.4.2.

Оба рассматриваемых метода имеют свои преимущества и ограничения [55]. Для метода Гуи необходимо менее сложное оборудование. Поскольку применяемый в данном методе образец имеет достаточно большую массу (1 – 10г), то для определения сил, действующих на него со стороны магнитного поля, можно использовать аналитические весы. Имеется возможность изучать магнитную восприимчивость в растворах. Однако с большой массой образца связаны и ограничения данного метода: образец не очень просто



термостатировать, а при исследовании порошкообразных веществ возникают ошибки, связанные с неоднородностью их упаковки.

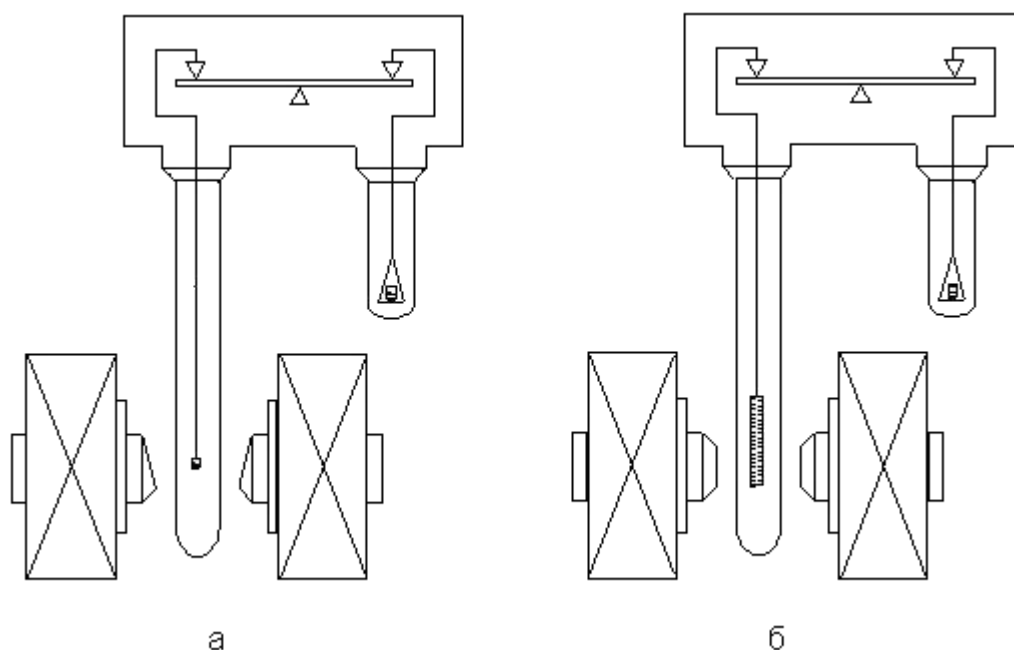


Рис. 1.4.2 - Принципиальная схема магнитных весов  
Фарадея (а) и Гуи (б)

В методе Фарадея большим преимуществом является малое количество исследуемого вещества (на два-три порядка меньше, чем для метода Гуи). Образец легче термостатировать. Возможно изучать анизотропию монокристаллов, магнетики любого типа, в том числе ферро-, ферри- и антиферромагнетики. Исключены ошибки, связанные с упаковкой образца. Однако малые образцы хуже защищены от относительного воздействия окружающей среды, создают практически неразрешимые трудности при изучении растворов, а меньшая на два-три порядка сила  $F$  требует использования чрезвычайно чувствительных приборов для её регистрации, что усложняет установку для измерения магнитной восприимчивости. Учитывая изложенное выше, можно констатировать, что в зависимости от решаемых задач, методы Фарадея и Гуи могут быть использованы с одинаковым успехом и хорошо дополнять друг друга.

#### 1.4.4 Структура и магнитные свойства ферритов и алюмоферритов кальция

В системе  $\text{CaO} — \text{Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от соотношения компонентов и условий синтеза образуются  $\text{C}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}$  и  $\text{CF}_2$ . Из них наиболее важное значение для технологии цемента имеют  $\text{C}_2\text{F}$  и  $\text{CF}$ , как промежуточные соединения, образующиеся на ранних стадиях формирования минералов ПЦК [7].

В системе  $\text{CaO} — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{Fe}_2\text{O}_3$  ферриты кальция образуют твердые растворы с алюминатами кальция — алюмоферриты, общая формула которых :  $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . Обычно принято считать, что реальными компонентами твердых растворов алюмоферритов кальция являются:  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . [58, 59].

Согласно существующим представлениям, особенность магнитной структуры двухкальциевого феррита состоит в наличии у данного соединения двух позиций для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  – октаэдрических и тетраэдрических. Вдоль одной из кристаллографических осей слои октаэдров чередуются со слоями тетраэдров. Установлено, что в слоях октаэдров и тетраэдров спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  антиферромагнитно упорядочены, между слоями взаимодействие также антиферромагнитно. Двухкальциевый феррит имеет четыре магнитные подрешетки: две октаэдрические, две тетраэдрические, что подтверждено данными ЯГР–спектроскопии [42 – 44].

Магнитную структуру  $\text{C}_2\text{F}$  можно характеризовать как типичную для антиферромагнетиков с нескомпенсированным магнитным моментом. Магнитные свойства двухкальциевого феррита определяются суперпозицией его магнитных подрешеток. В таком случае при замещении ионов железа на диамагнитные ионы алюминия будет происходить изменение результирующего магнитного момента подрешеток алюмоферрита, и оно будет тем больше, чем выше степень диамагнитного разбавления исходного феррита. Предельному соединению в высокожелезистой области системы  $\text{CaO} — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{Fe}_2\text{O}_3$  соответствует  $\text{C}_2\text{F}$ , а в высокоалюминатной – состав  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  или по другим данным –  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ .

Формирование серии твердых растворов алюмоферритов кальция происходит путем заселения ионами алюминия октаэдрических и

тетраэдрических позиций ионов железа. Причем ранее считали, что вначале происходит замещение ионов железа на ионы алюминия только в тетраэдрической позиции, а начиная со значения  $x = 0,33$  замещения происходят по обеим позициям. Однако исследования А. И. Бойковой показали, что с самого начала замещения по обеим позициям могут проходить равновероятно [24].

В работе [44] показано, что увеличение степени диамагнитного разбавления алюмоферритов кальция приводит к изменению значения их температуры Нееля, характерной для перехода антиферромагнетик – парамагнетик. Автор привел описание зависимости изменения температуры Нееля от степени замещения ионов железа на диамагнитные ионы алюминия. Им предложено использовать данную зависимость для определения состава алюмоферритных фаз промышленных клинкеров с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Несмотря на то, что метод требует проведения анализа при низких температурах, достигаемых с помощью жидкого азота, его применение, несомненно, может стать полезным дополнением к существующим методам определения минералогического состава ПЦК. В то же время необходимо отметить, что значения удельной магнитной восприимчивости алюмоферритных фаз клинкера также зависят от их степени диамагнитного разбавления. Определяется она гораздо проще, и по ее величине для портландцементного клинкера также можно судить о стехиометрии его алюмоферритных фаз.

#### **1.4.5 Магнитная восприимчивость железосодержащих фаз клинкера**

В материалах III Международного конгресса по химии цемента в 1952 году были опубликованы результаты исследования магнитных свойств алюмоферритов кальция переменного состава, которые представлены формулой  $C_6A_xF_y$ , где  $x + y = 3$  [60]. Данную работу проводили итальянские ученые Д. Мальквори и В. Черилли для решения существовавшего еще в то время вопроса о предельном составе алюмоферритных фаз клинкера. Из их данных следует, что существует корреляция между стехиометрическим

составом алюмоферритов кальция и величиной их удельной магнитной восприимчивости, табл. 1.4.1.

В 1956 году И.Ф. Пономарев с сотрудниками предложили использовать различие магнитной восприимчивости у алюмоферритов кальция для идентификации их стехиометрии в промышленных клинкерах. В последовательности проведения их работ были синтезированы алюмоферриты кальция, отвечающие составам  $C_6AF_2$ ,  $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$  и  $C_8A_3F$ , а также осуществлены измерения величин удельной магнитной восприимчивости полученных твердых растворов с использованием метода Гуи [40, 41].

Значения магнитной восприимчивости алюмоферритных соединений, установленных в результате выполнения упомянутых выше исследований [40], также представлены в табл. 1.4.1.

Из результатов, приведенных в статье [40], видно (табл. 1.4.1), что корреляция между составами синтезированных соединений и их магнитными восприимчивостями не наблюдалась. К сожалению, в данной работе не приведены значения напряженности магнитных полей, при которых проводили измерения величин удельной магнитной восприимчивости, и поэтому трудно судить о корректности полученных данных. Авторы определяли состав алюмоферритных фаз клинкеров не по величине их удельной магнитной восприимчивости, как предлагали в начале, а по температуре Кюри, значение которой устанавливали из зависимости удельной магнитной восприимчивости от температуры. В то же время, приведенная ими интерпретация температурного хода кривых удельной магнитной восприимчивости вызывает много вопросов.

Таблица 1.4.1 - Значения величин удельной магнитной восприимчивости алюмоферритов кальция в пересчете на 1 г  $Fe_2O_3$

Отношение x/y	Магнитная восприимчивость $10^6$ на 1 г $Fe_2O_3$				
	Данные [60]				Данные [40]
	$H^*=1500Э$	$H=1870Э$	$H=2460Э$	Среднее	—
1	2	3	4	5	6
0,50	31,8	32,8	32,9	32,5	31,86
0,75	40,4	40,4	39,9	39,8	—

Продолжение табл.1.4.1

1	2	3	4	5	6
1,00	41,9	41,9	42,8	42,2	43,67
1,25	51,0	51,0	51,7	51,5	—
1,50	56,1	56,1	56,8	56,1	—
1,75	60,0	60,0	60,5	60,5	—
2,00	66,8	66,8	66,3	67,0	53,15
2,25	66,9	66,9	66,0	66,5	—
2,50	67,0	67,0	67,3	67,5	—
3,00	68,5	68,5	68,0	68,5	58,44
3,50	67,5	67,5	67,7	67,8	—

$H^*$  — величины напряженности магнитного поля, при которых производились измерения магнитной восприимчивости.

Исходя из неоднозначности данных приведенных исследований [40, 60], возникает необходимость повторить синтез твердых растворов алюмоферритов кальция переменного состава и определить значения их магнитной восприимчивости для дальнейшего использования при исследовании процессов минералообразования ПЦК и определения стехиометрического состава его алюмоферритных фаз.

**Глава 2.**  
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Раздел 2.1**  
**ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ**  
**МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**2.1.1 Описание рабочей установки**

Для магнетохимических исследований была изготовлена установка по измерению магнитной восприимчивости материалов согласно с методом Гуи. Схема установки в принципе отвечает рисунку 1.4.2 (б).

Рабочая установка собрана из стандартного оборудования и включает в себя следующие элементы:

- электромагнит;
- источник питания с приборами для измерения тока электромагнита;
- полумикроаналитические весы;
- компенсирующее устройство с автономным источником питания и регистрирующим прибором тока в компенсирующей катушке.

Источник питания электромагнита был оборудован регулятором, который позволяет плавно изменять величину постоянного стабилизированного тока от 0 до 6 А.

Весы промышленного образца – модель ВЛЭ-20, с отображением массы образца на шкале с точностью до 0,01 мг.

К левому коромыслу весов прикреплена кварцевая нить, проходящая через отверстие в нижней части корпуса весов и заканчивающаяся держателем для ампулы с исследуемым веществом. Длина нити такова, что нижний конец ампулы находится в середине межполюсного зазора электромагнита, где магнитное поле наиболее однородно. Ампула изготовлена из стекла, её внутренний диаметр – 5мм, а длина – 200 мм. В

процессе всех измерений ампулу заполняли исследуемым веществом до метки, обозначенной на высоте 60 мм от ее дна.

Нить и ампула с анализируемым веществом были заключены в чехол, защищающий их от конвекционных потоков, что способствовало повышению точности измерений.

Для удобства определения силы, действующей на образец со стороны магнитного поля, аналитические весы были оборудованы компенсирующим устройством.

Компенсирующее устройство представляет собой небольшой ферритный стержень, подвешенный по отношению образца на противоположное плечо коромысла весов, и расположенный внутри соленоида, через который можно пропускать электрический ток заданного направления и величины. Измерения сил втягивания либо выталкивания образца в магнитном поле осуществляли при их компенсации противоположными силами, действующими со стороны магнитного поля соленоида на ферритный стержень. Значение величины тока компенсации определяли при нулевом положении коромысла весов, что в свою очередь позволяло проводить измерения при одном и том же положении ампулы с исследуемым веществом по отношению зазора электромагнита.

Градуировка компенсирующего устройства для сил втягивания и выталкивания была проведена с помощью микроаналитических разновесов и имеет достаточно простой характер (рис. 2.1.1, 2.1.2).

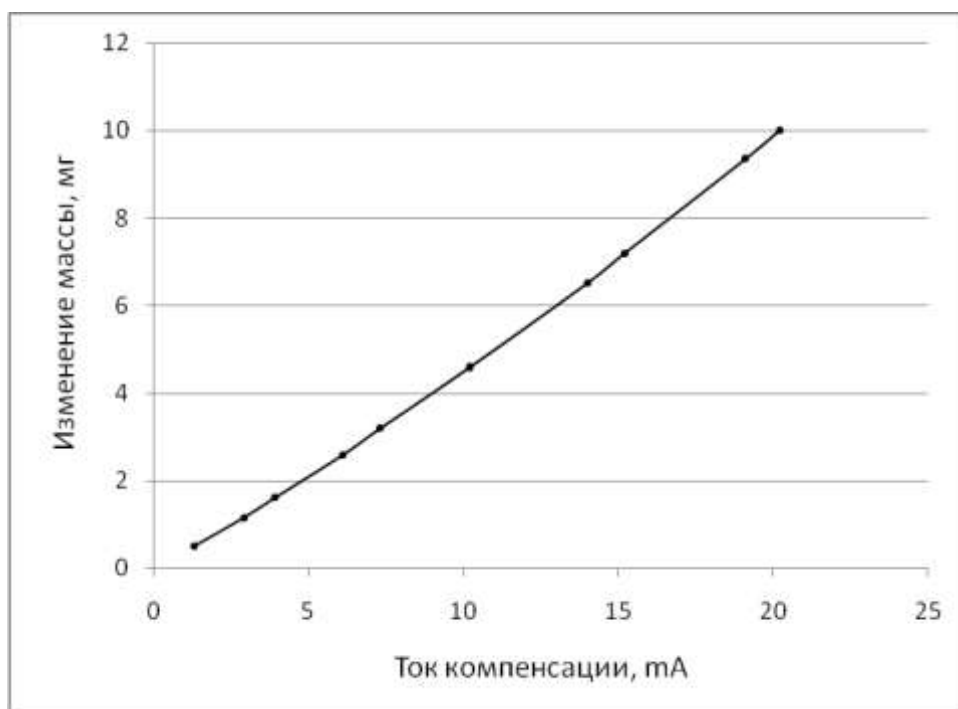


Рис. 2.1.1 - Градуировка компенсирующего устройства для парамагнетиков

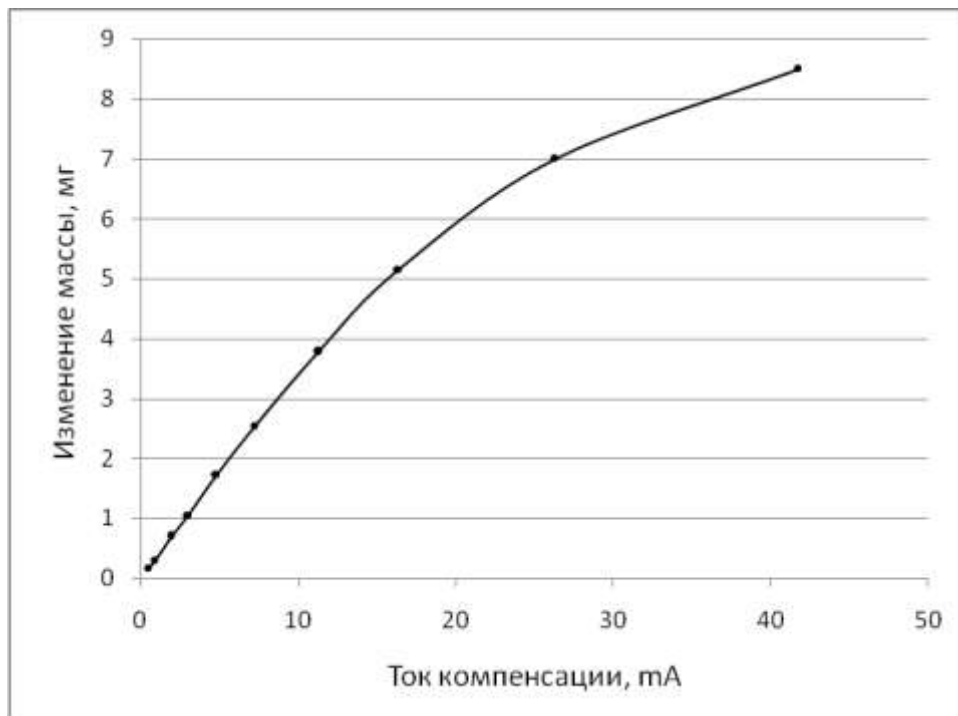


Рис. 2.1.2 - Градуировка компенсирующего устройства для диамагнетиков



### 2.1.2 Калибровка магнетометра

Перед калибровкой установки для всех возможных значений величин магнитного поля, при которых необходимо проводить измерения, учитывали силу, действующую на пустую ампулу из стекла – держатель образца. Ампула выталкивалась из магнитного поля вследствие диамагнетизма своего материала. Кривая, характеризующая значение силы выталкивания пустой ампулы-держателя образца при всех возможных значениях тока электромагнита приведена на рисунке 2.1.3. Величина действующих сил выражена в единицах эффективного изменения массы ампулы ( $-\Delta m$ , мг).

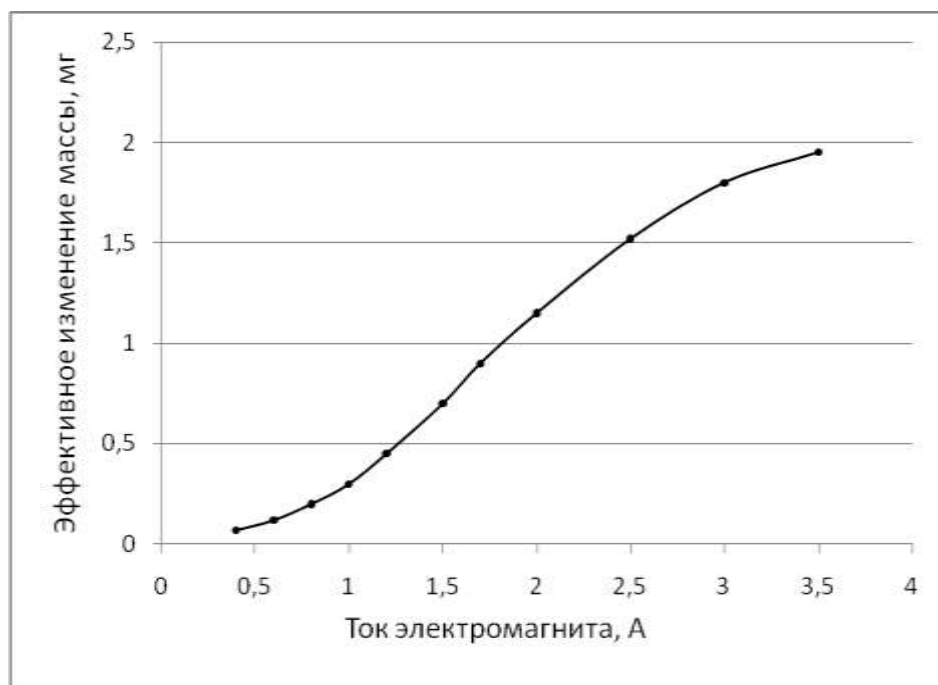


Рис. 2.1.3 - Зависимость силы выталкивания, действующей на пустую ампулу-держатель, от величины тока электромагнита

Калибровка установки состоит в определении зависимости величины магнитного поля в середине межполюсного зазора электромагнита от значения тока в его катушках. Для этой цели обычно используют эталонные вещества с известными значениями их магнитной восприимчивости [ 54 ].

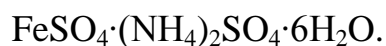
Данные вещества должны быть устойчивы по отношению к окружающей среде и стабильны в рабочем интервале температур, а температурная

зависимость их восприимчивости – достаточно простой и хорошо воспроизводимой. Парамагнитные эталоны не должны содержать следов ферромагнитных примесей, а диамагнитные – парамагнитных. Желательно подбирать эталон, восприимчивость которого близка к восприимчивости изучаемых веществ. В табл. 2.1.1. приведен перечень химических соединений, которые наиболее часто используют для калибровки в магнетохимических лабораториях.

Таблица 2.1.1 - Магнитные восприимчивости эталонов

Вещество	$\chi \cdot 10^6, \text{см}^3/\text{г}$	T, K	$\chi \cdot 10^6 = f(T)$
H <sub>2</sub> O	– 0,72	293	–
KCl	– 0,52	293	–
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,94	298	–
Hg[Co(CNS) <sub>4</sub> ]	16,44	291	4900/(T+7)
FeSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	31,88	291	9500/(T+1)

В качестве эталонного вещества для калибровки было выбрано соединение двухвалентного железа – соль Мора:



Величина магнитной восприимчивости  $\chi$  данного парамагнитного соединения при комнатной температуре составляет  $32,0 \cdot 10^{-6}, \text{см}^3/\text{г}$ .

Значение напряженности магнитного поля для каждого измерения определялось исходя из формулы 11,

$$H_i = (2LF_i / m_\chi \chi_\chi)^{1/2}, \quad (12)$$

где  $H_i$  – текущая величина напряженности магнитного поля;

$F_i$  – текущая величина силы, действующей на эталон со стороны магнитного поля с учетом силы, действующей на пустую ампулу при  $i$ -значении величины магнитного поля;

$L$  – высота размещения эталонного образца в ампуле;

$\chi_\chi$  – значение магнитной восприимчивости эталона;

$m_\chi$  – масса эталона.

Полученная зависимость величины напряженности магнитного поля электромагнита от силы тока в его катушках приведена на рисунке 2.1.4.

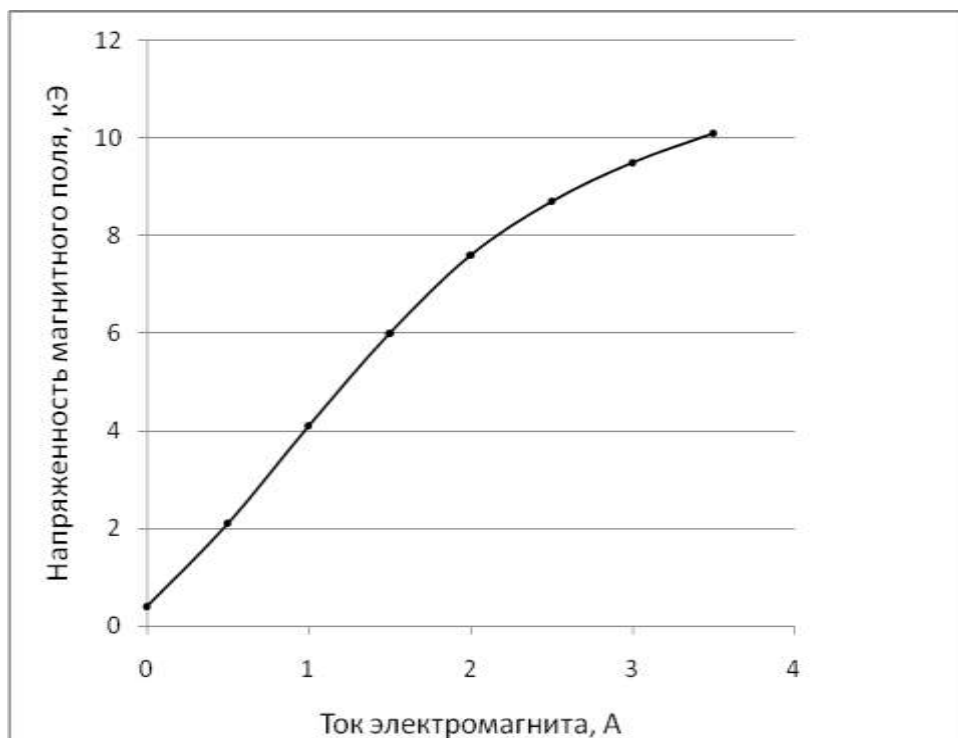


Рис. 2.1.4 - График калибровки электромагнита

Для проверки калибровки использовалась дистиллированная вода. При измерении ее магнитной восприимчивости ампула с водой первоначально втягивалась в магнитное поле, что объяснялось парамагнетизмом растворенного в воде кислорода. Для удаления кислорода проводили дегазацию воды путем ее вакуумирования непосредственно в ампуле. В результате образец стал выталкиваться из магнитного поля, а измеренная величина магнитной восприимчивости дегазированной воды стала отвечать ее табличному значению:

$$\chi = -0,72 \cdot 10^{-6}, \text{ см}^3/\text{г}.$$

После проведения калибровки установка готова для измерения магнитной восприимчивости исследуемых материалов.

Измерение магнитной восприимчивости материалов сводится к определению силовой реакции вещества на действие на него магнитного поля

путем двукратного взвешивания ампулы с одним и тем же веществом вначале без магнитного поля, а затем после включения тока электромагнита.

Расчет магнитной восприимчивости при  $i$ -том значении величины напряженности магнитного поля осуществляют согласно уравнению:

$$\chi_o = (2L F_i) / m H_i^2. \quad (13)$$

Если применить при  $i$  – том значении величины напряженности магнитного поля уравнение 13 для образца и эталона, то можно получить следующее уравнение:

$$\chi_o = \chi_{\varepsilon} (F_o / F_{\varepsilon}) (m_{\varepsilon} / m_o), \quad (14)$$

где индексы (о) и (э) отнесены к параметрам образца и эталона, соответственно.

Из уравнения 14 видно, что размерность экспериментального значения магнитной восприимчивости соответствует размерности эталона  $[\chi_o] = \text{см}^3/\text{г}$ . Для удельной магнитной восприимчивости  $[\chi_o] = \text{г}^{-1}$ .

В данной работе все величины магнитной восприимчивости материалов приведены либо к 1 г вещества, либо к 1 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в его составе без обозначения размерности.

### 2.1.3 Особенности магнетохимических измерений

Нередко случается, что вещества, подлежащие магнетохимическому анализу, содержат ферромагнитные примеси, которые могут экранировать истинные значения магнитной восприимчивости основных материалов [54]. Их наличие легко обнаружить при исследовании зависимости эффективной магнитной восприимчивости от величины напряженности магнитного поля (рис. 2.1.5).

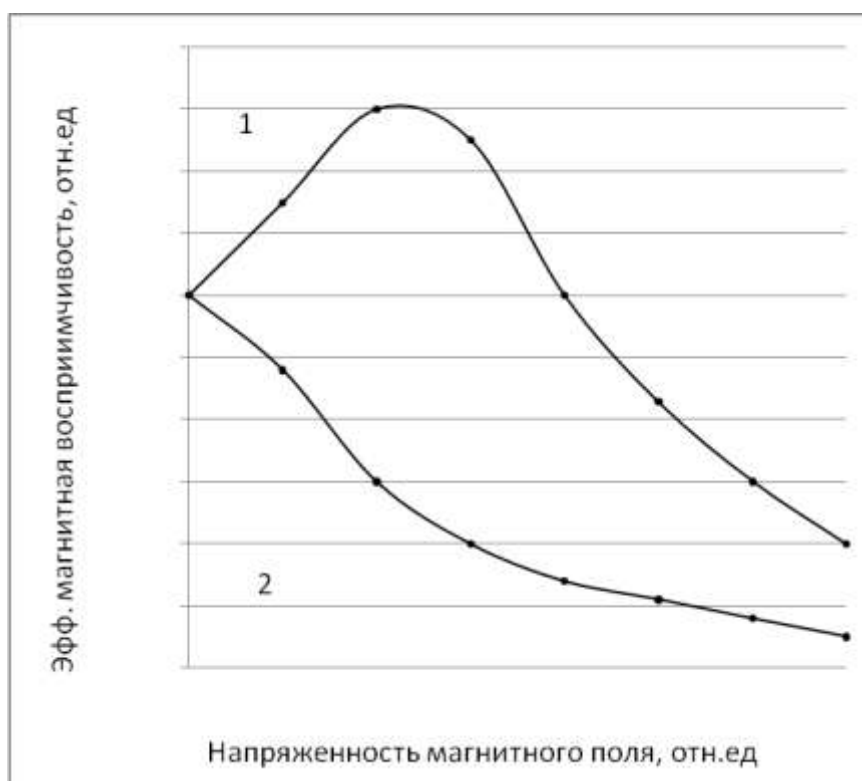


Рис. 2.1.5 - Характер зависимости эффективной магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля  
 кривая 1 – исходное вещество; 2 – после его очистки от ферромагнитных примесей

Как видно из рисунка 2.1.5, наличие ферромагнитных примесей в исследуемом материале приводит к появлению характерного максимума на кривой зависимости значений его эффективной магнитной восприимчивости от величины магнитного поля, что и является показателем их присутствия.

Если ферромагнитные примеси невозможно удалить очисткой образца, то, для исключения их влияния на результаты анализа, измерения проводят при:

- температуре выше температуры Кюри, установленной для данных примесей;
- различной напряженности магнитного поля с последующей экстраполяцией эффективной магнитной восприимчивости к бесконечно большим величинам напряженности магнитного поля [54].

Это удобно делать, используя зависимость эффективной магнитной восприимчивости от величины, обратной напряженности магнитного поля (рис. 2.1.6).

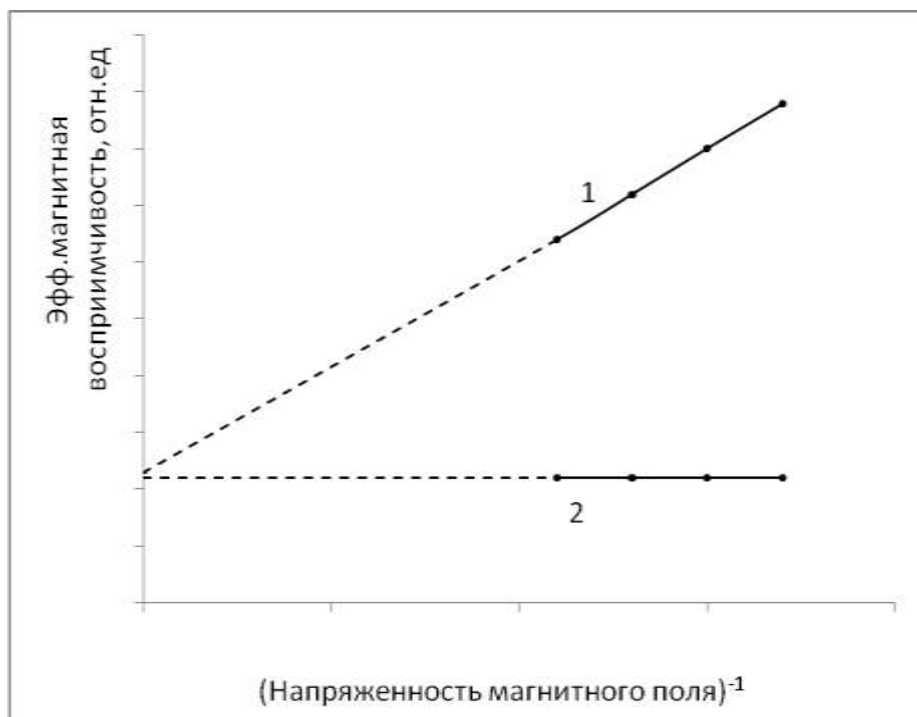


Рис. 2.1.6 - Зависимость эффективной магнитной восприимчивости от величины, обратной напряженности магнитного поля  
 прямая 1 – материал с ферромагнитными примесями;  
 2 – тот же материал, но в магниточистом состоянии

Из рисунка 2.1.6 видно, что по величине экстраполяционного значения магнитной восприимчивости, определенной по кривой 1 (при  $1/H=0$ ), можно судить об истинном значении магнитной восприимчивости исследуемого материала.

Прямая 1 может быть описана линейным уравнением:

$$\chi_{\text{эфф.}} = k \cdot (H)^{-1} + \chi, \quad (15)$$

где  $\chi$  – экстраполяционное значение удельной магнитной восприимчивости при  $(H)^{-1} = 0$ ;

Величина коэффициента пропорциональности  $k$  может служить мерой ферромагнитной загрязненности материала. Для магниточистых веществ  $k=0$ .

## Раздел 2.2

### МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 2.2.1 Магнитные свойства цементных сырьевых материалов

В рамках данного раздела были проведены измерения магнитных свойств некоторых исходных цементных сырьевых материалов, в том числе и корректирующих, для обоснованной интерпретации значений величин магнитной восприимчивости продуктов обжига цементных сырьевых смесей в процессе дальнейших исследований.

Основные минералы карбонатных пород, такие как кальцит и арагонит, относят к диамагнетикам. Диамагнитны также и примеси кварца, присутствующие в карбонатных породах в виде песка [61]. Другие минералы, вносимые, например, с примесью алюмосиликатных пород, имеют уже более сложный характер своих магнитных свойств, и их можно отнести к диамагнетикам, парамагнетикам, а также и к более магнитоконцентрированным системам, например, к ферромагнетикам.

Магнитные свойства глинистых пород определяются основными породообразующими минералами, такими как аллофан, каолинит, галлуазит, монтмориллонит и гидрослюды различного состава. В неглинистой части алюмосиликатных пород могут присутствовать кварц, халцедон, опал, соединения железа, как в окисном, так и в закисном состоянии. Это относится к таким минералам, как вюстит, гематит и магнетит, а также к ионам железа, которые присутствуют в структуре алюмосиликатных минералов. Все указанные примеси вносят свой вклад в магнитные свойства глинистых пород.

Содержание соединений железа в сырьевых компонентах учитывают при составлении общего химического баланса портландцементных сырьевых смесей. В ходе термических превращений, как в твердофазных, так и в жидкофазных процессах, данные соединения претерпевают изменения и входят в состав ферритных и алюмоферритных продуктов обжига. Некоторое количество ионов железа внедряется в структуру силикатов и алюминатов кальция, находясь при этом в парамагнитном состоянии, и, в какой-то степени,

экранирует собственный диамагнетизм упомянутых соединений. Однако в настоящей работе установлено, что данные особенности практически не сказываются на величине магнитной восприимчивости клинкера по отношению магнитных свойств его антиферромагнитных алюмоферритных фаз.

На рисунке 2.2.1 показаны зависимость магнитной восприимчивости карбонатных пород некоторых промышленных месторождений от изменения величины напряженности магнитного поля. Для сравнения там же приведены аналогичные измерения для реактива  $\text{CaCO}_3$  различной классификации (рис. 2.2.1 кривые 1, 2). Как видно, реактивы относятся к диамагнетикам, а их магнитная восприимчивость зависит от степени очистки.

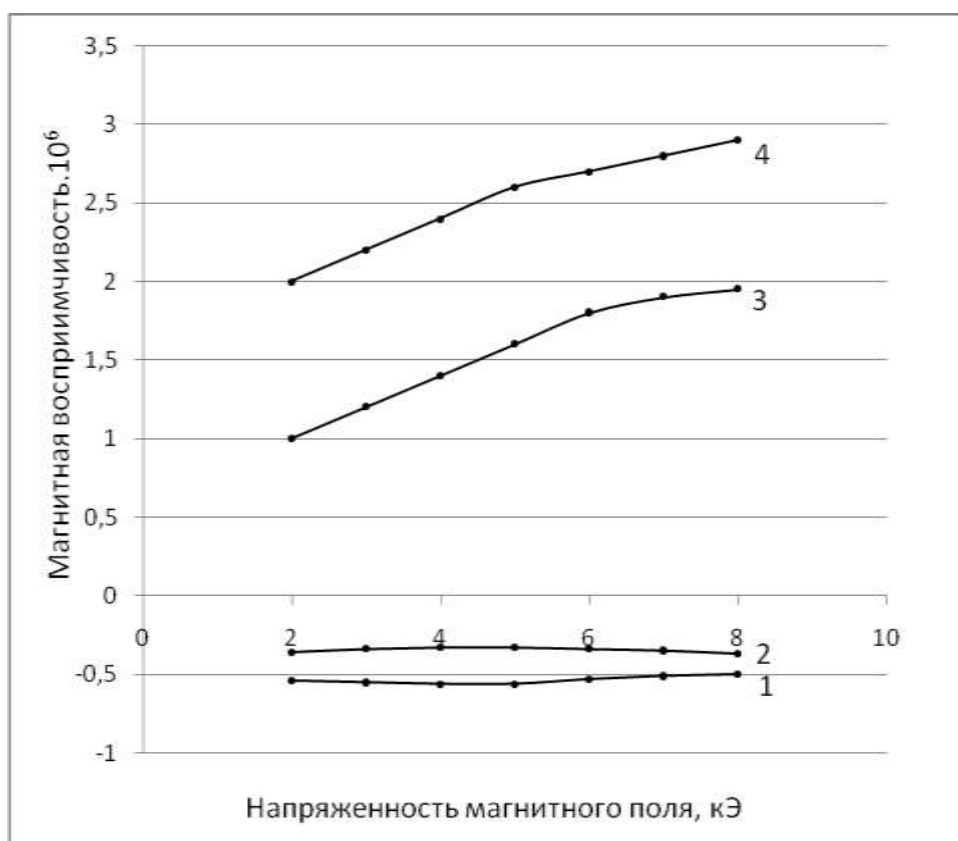


Рис. 2.2.1 - Зависимость величины магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля

Кривые: 1 –  $\text{CaCO}_3$  «ч.д.а.»; 2 –  $\text{CaCO}_3$  «ч»; 3 – мел; 4 – известняк

Так, реактив классификации «ч. д. а.» диамагнитно чище, чем аналогичная проба классификации «ч». Карбонатные породы уже содержат в



своем составе определенное количество, как парамагнитных, так и незначительное количество ферромагнитных примесей, что следует из характера зависимости их магнитных восприимчивостей от величины напряженности магнитного поля (кривые 3 и 4).

Ниже приведены характеристики магнитных свойств каолиновых глин (рис. 2.2.2). Основа глин – минерал каолинит. Данный минерал относится к диамагнетикам. Небольшой парамагнетизм анализируемых материалов связан с наличием в их составе примесей железа.

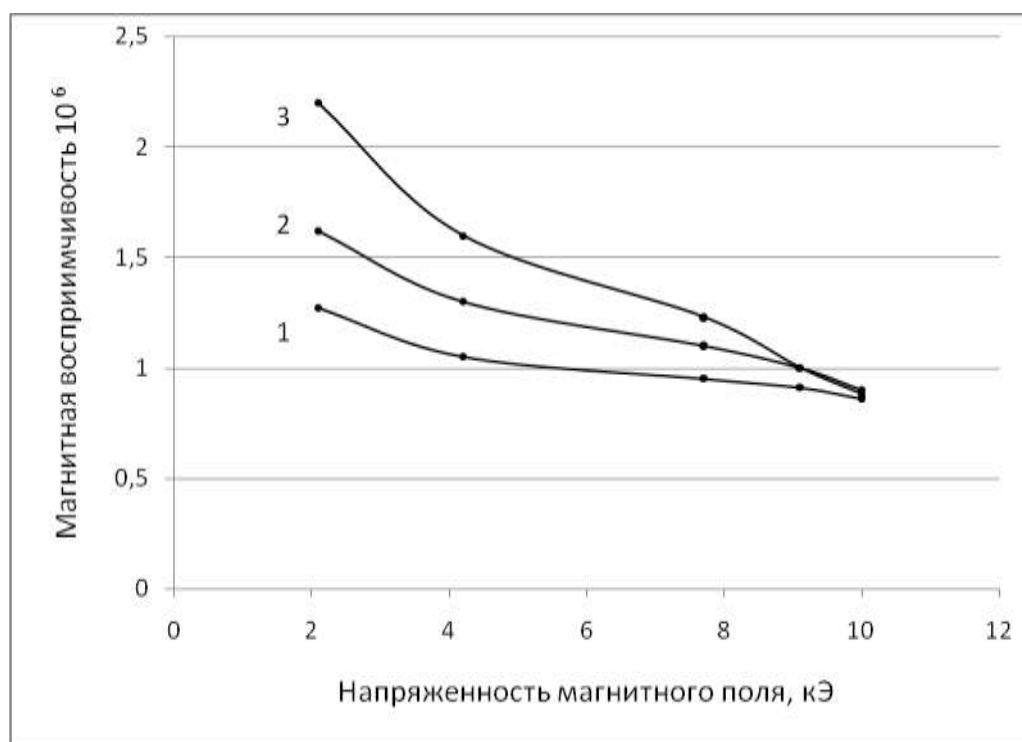


Рис. 2.2.2 - Магнитные свойства каолиновых глин различных месторождений  
1 – Латненское; 2 – Глуховецкое; 3 – Веселовское

Зависимость магнитных параметров монтмориллонитных глин некоторых промышленных месторождений от величины напряженности магнитного поля представлена на рисунке 2.2.3. Минерал монтмориллонит содержит в своей структуре ионы железа. Кроме того, в глинах присутствуют и другие примесные соединения железа в магнитоконцентрированном состоянии. Как видно, магнитная восприимчивость данных материалов в десятки раз выше, чем для каолинов.

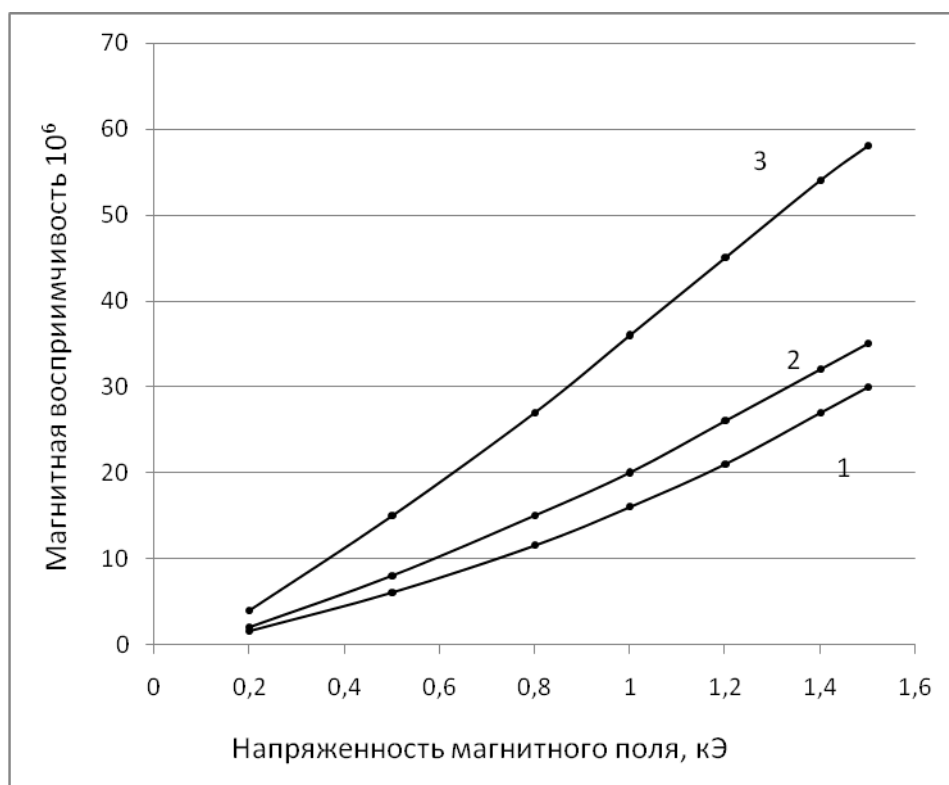


Рис. 2.2.3 - Магнитные свойства монтмориллонитовых глин различных месторождений  
1 – суглинок; 2 – четвертичная глина; 3 – скифская глина

Магнитные свойства глинистых сланцев из разных участков месторождения несколько отличаются друг от друга, что связано с неоднородностью сырья любого промышленного карьера (рис. 2.2.4). На данном рисунке приведены также значения магнитных свойств электротермофосфорного шлака. Как видно из характера снижения магнитной восприимчивости, при возрастании величины магнитного поля данные материалы находятся в области парамагнитного состояния.

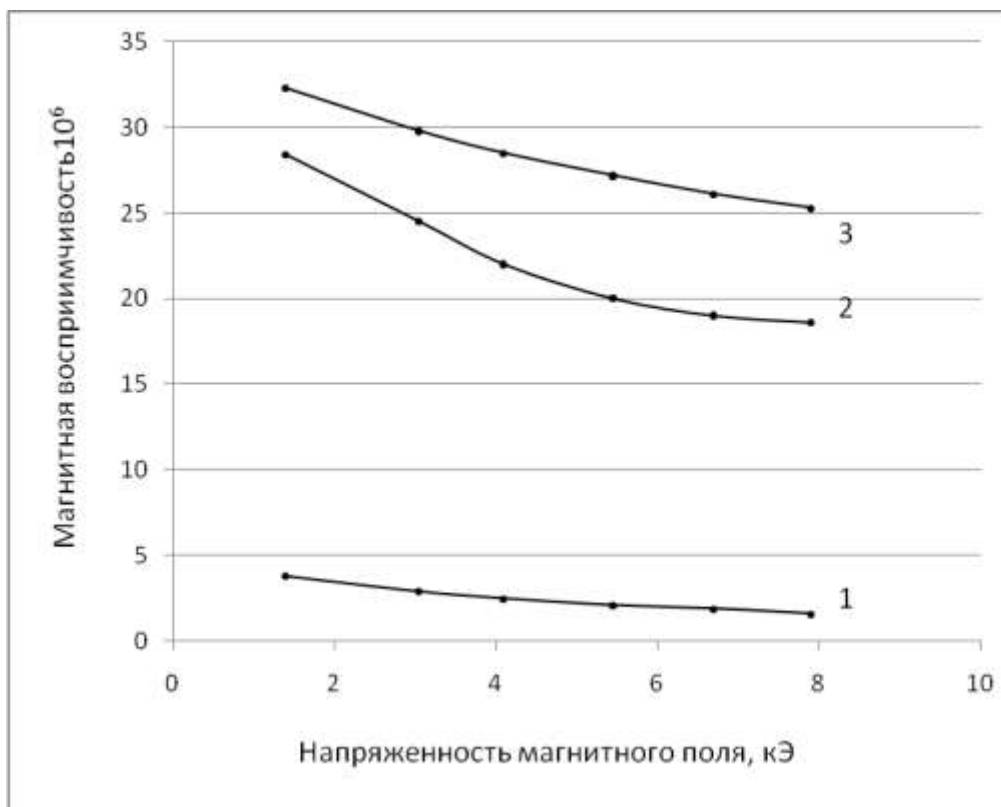


Рис. 2.2.4 - Магнитные свойства проб глинистых сланцев и электротермофосфорного шлака  
Кривые: 1 – электротермофосфорный шлак; 2, 3 – глинистые сланцы

Разница в магнитных свойствах бокситов зависит от неоднородности их вещественного и химического состава (рис. 2.2.5). Пробы бокситов были изначально неоднородные и поэтому для измерений выделили три их части – светлую, красную и включения коричневого цвета.

Железокорректирующие сырьевые добавки показывают уже более сложный характер зависимости магнитных свойств от величины напряженности магнитного поля (рис. 2.2.6). Для сравнения на этом же рисунке приведены магнитные параметры некоторых оксидов железа (кривые 1, 2, 4). По виду кривых пробы 3 – 5 – типичные ферромагнетики. Из сопоставления кривых 4 и 5 можно сделать вывод, что железо в пиритных огарках представлено магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

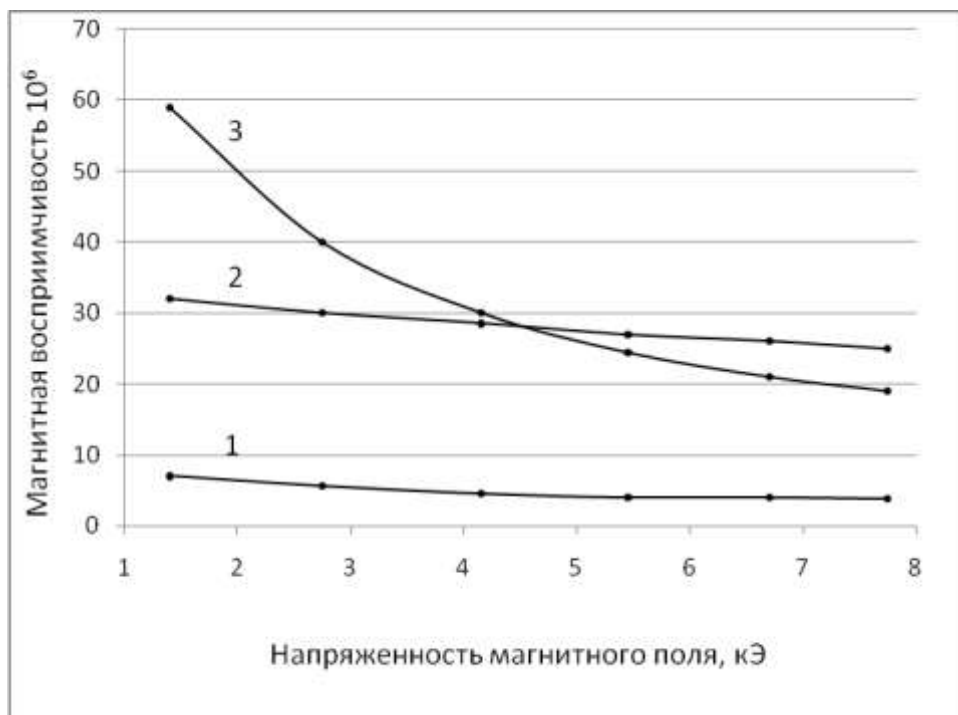


Рис. 2.2.5 - Магнитные свойства бокситов  
Кривые: 1 – светлая часть; 2 – красная; 3 – коричневая

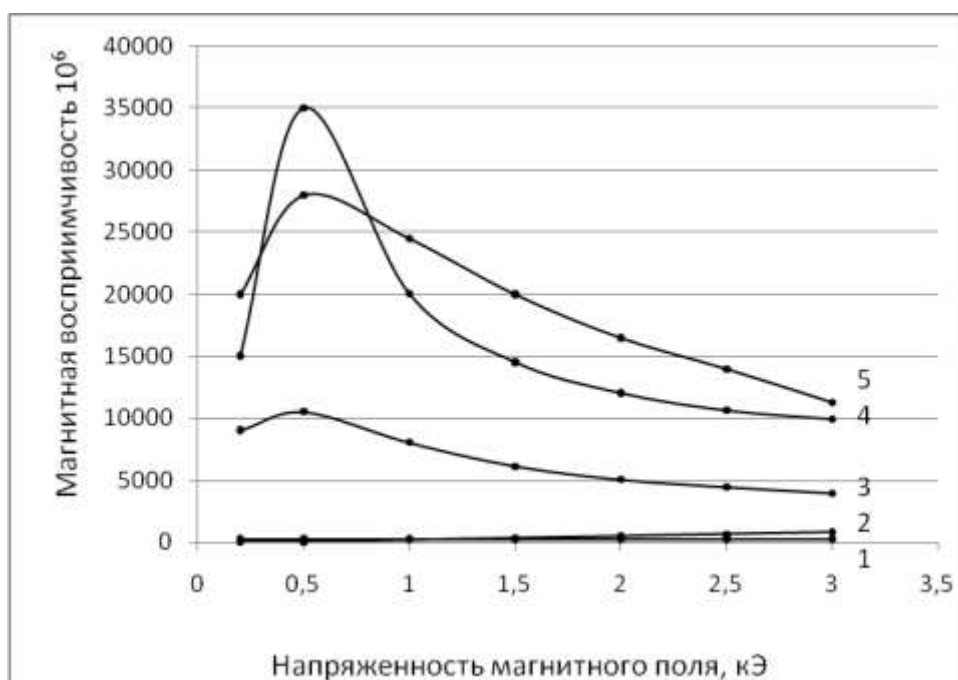


Рис. 2.2.6 - Магнитные свойства железосодержащих соединений и отходов  
1 –  $Fe_2O_3$ ; 2 – FeO; 3 – железистый шлам;  
4 – магнетит; 5 – пиритные огарки

Термообработка проб глин и шлака привела к некоторому снижению значений их магнитных параметров (рис. 2.2.7).

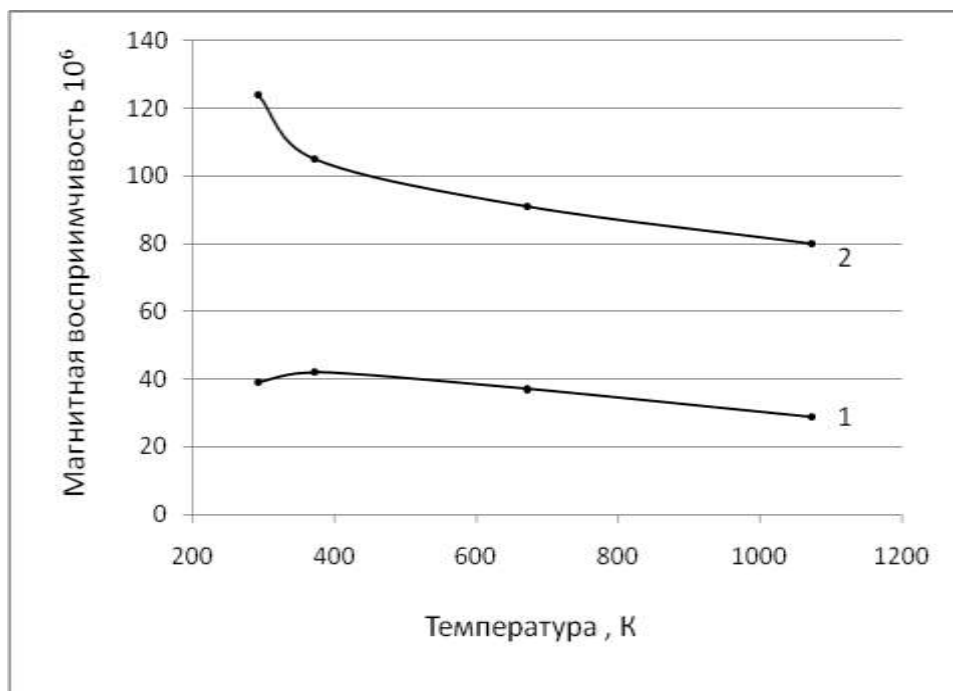


Рис. 2.2.7 - Магнитные свойства проб материалов в зависимости от температуры их термообработки  
Кривые: 1 – четвертичная глина; 2 – доменный гранулированный шлак

Обобщая результаты проведенных измерений, можно сделать вывод, что цементные сырьевые материалы достаточно индивидуальны по отношению своих магнитных свойств, которые связаны с их собственной структурой, а также с содержанием в них примесных минералов. Данную особенность можно использовать при более детальном исследовании характеристических параметров материалов цементной сырьевой базы.

### 2.2.2 Синтез ферритов и алюмоферритов кальция, их идентификация

Для изучения магнитных свойств ферритов и алюмоферритов кальция переменного состава был осуществлен их синтез на основе химических реактивов оксида алюминия, железа и кальция классификации «ч. д. а.». В качестве источника оксида кальция был использован  $\text{CaCO}_3$  аналогичной

классификации с пересчетом его на содержание CaO. Синтез всех проб был проведен одновременно в силитовой печи в платиновых тиглях.

Обжигу подверглись гомогенные смеси следующих проектируемых составов продуктов синтеза:  $\text{CF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{C}_6\text{AF}_2$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ . Время подъема температуры в печи до 1473 К составило около 60 минут. Нагрев от 1473 до 1773 К длился 50 минут с последующей выдержкой при конечной температуре около 80 минут. Снижение температуры материалов до 1473 К осуществляли в течение 40 минут. После извлечения тиглей из печи было отмечено наличие в них закристаллизованных расплавов.

Для измерения магнитной восприимчивости и рентгенографического анализа синтезированные пробы измельчали в агатовой ступке до 100 % прохода через сито из латунной проволоки с размером ячейки 63 мкм.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-5.

Магнитную восприимчивость измеряли методом Гуи согласно описанной выше методике.

По существующим данным при замещении ионов железа ионами алюминия происходит изменение пространственной кристаллической решетки алюмоферритов кальция. Под термином «замещение» необходимо понимать заселение ионами алюминия вакансий для ионов железа в составе, отвечающем объединенной стехиометрии двухкальциевого феррита и гипотетического двухкальциевого алюмината. Известно, что при изменении составов твердых растворов от  $\text{C}_2\text{F}$  до  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  значения межплоскостных расстояний синтезированных соединений должны претерпеть линейное изменение от 26,80 до 26,30 нм. Данное обстоятельство было использовано для идентификации продуктов обжига с применением рентгеноструктурного анализа.

Зависимость величины межплоскостных расстояний синтезированных алюмоферритов кальция от содержания в составе исходной шихты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеет линейный характер (рис. 2.2.8).

Излом на прямой в точке  $\text{C}_6\text{AF}_2$  может быть вызван тем, что до этого состава замещение ионов железа ионами алюминия происходило только в четверной координации, а в дальнейшем осуществлялось, как в четверной, так и в шестерной координации. Данное предположение соответствует известным

представлениям о последовательности диамагнитного разбавления двухкальциевого алюмоферрита [44].

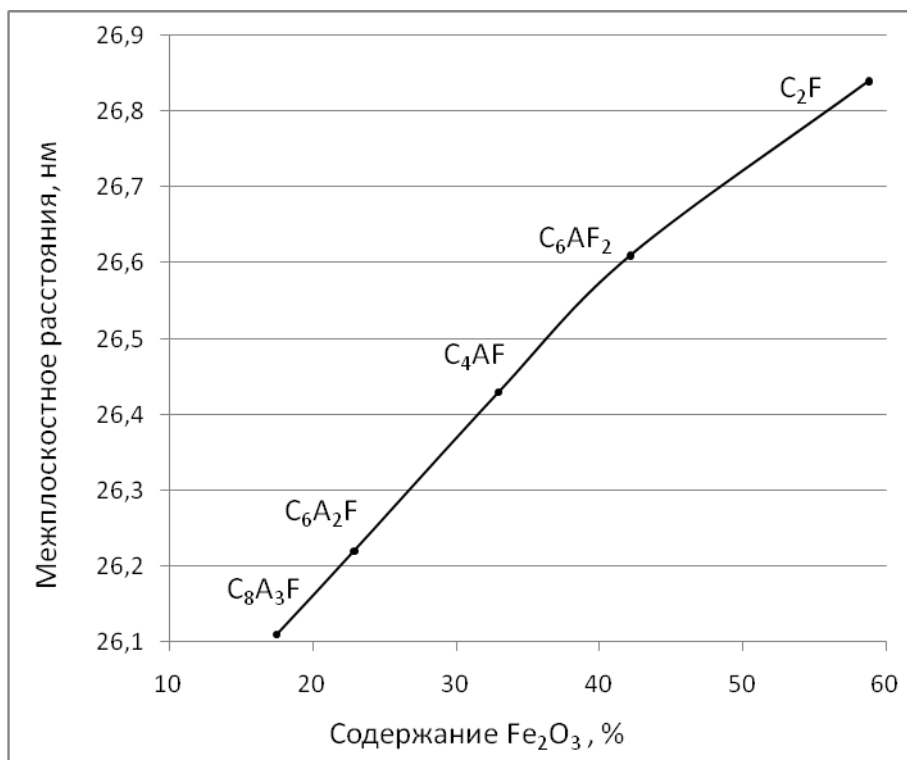


Рис. 2.2.8 - Данные рентгеноструктурного анализа синтезированных алюмоферритов кальция переменного состава

Для составов, расположенных между  $\text{C}_2\text{F}$  и  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ , значение межплоскостных расстояний меняется от 26,84 до 26,24 нм, то есть можно считать, что при синтезе были получены проектируемые твердые растворы. Полученное значение межплоскостных расстояний для  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$  укладывается в приведенную зависимость данного параметра от состава алюмоферрита.

### 2.2.3 Магнитная восприимчивость синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция

Измерения величин удельной магнитной восприимчивости продуктов обжига были проведены при различных значениях напряженности магнитного поля. Сами значения магнитных параметров определяли методом

экстраполяции их величин к бесконечно большим значениям напряженности поля, т.е. к значению  $(H)^{-1} = 0$ .

Изменения удельной магнитной восприимчивости синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция от величины, обратной значению напряженности магнитного поля, характеризуются для всех проб линейной зависимостью (рис. 2.2.9).

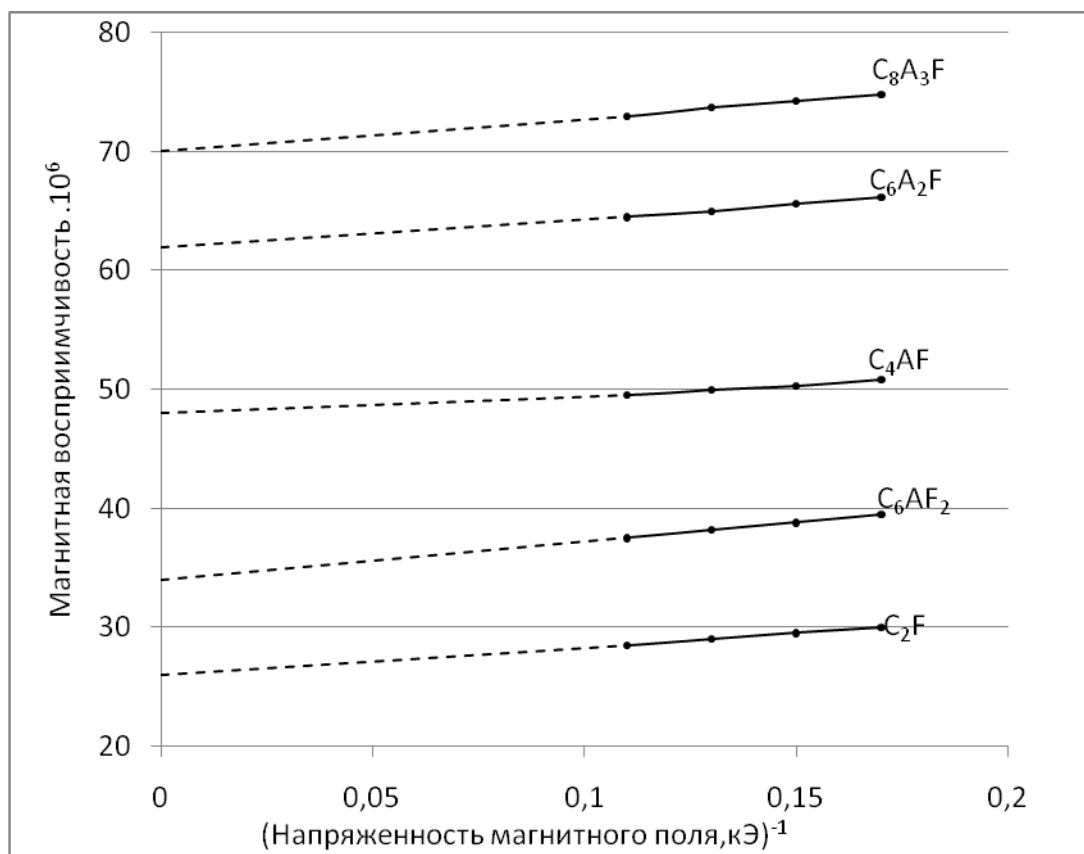


Рис. 2.2.9 - Зависимость эффективной магнитной восприимчивости синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция от величины  $(H)^{-1}$

Как видно, пробы не отвечают магниточистому состоянию, для которого полученные прямые должны были бы быть параллельными по отношению горизонтальной оси. В тоже время, характерным для всех синтезированных составов является одинаковое состояние их магнитной чистоты, определяемое практически параллельным расположением всех прямых на рисунке.



В табл. 2.2.1 приведены значения межплоскостных расстояний и величин удельной магнитной восприимчивости для синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция в пересчете на 1 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2.2.1 Магнитные и рентгеноструктурные характеристики синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция

№	Состав	$\chi \cdot 10^6$	d, нм	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %
1	$\text{CF}_2$ ,	64,5	–	85,1
2	CF	200,0	–	74,1
3	$\text{C}_2\text{F}$	25,5	26,84	58,8
4	$\text{C}_6\text{AF}_2$	37,0	26,60	42,2
5	$\text{C}_4\text{AF}$	47,0	26,43	33,0
6	$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	62,0	26,24	22,9
7	$\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$	70,0	26,13	17,5

Зависимость удельной магнитной восприимчивости ферритов и алюмоферритов кальция от соотношения коэффициентов (x) и (y) в стехиометрической формуле их состава имеет монотонный характер (рис. 2.2.10.). Как видно, при увеличении степени диамагнитного разбавления антиферромагнитного двухкальциевого феррита, удельная магнитная восприимчивость синтезированных твердых растворов возрастает. Данное обстоятельство хорошо согласуется с тем, что при замещении магнитного иона железа на диамагнитный ион алюминия происходит увеличение результирующего магнитного момента алюмоферритов.

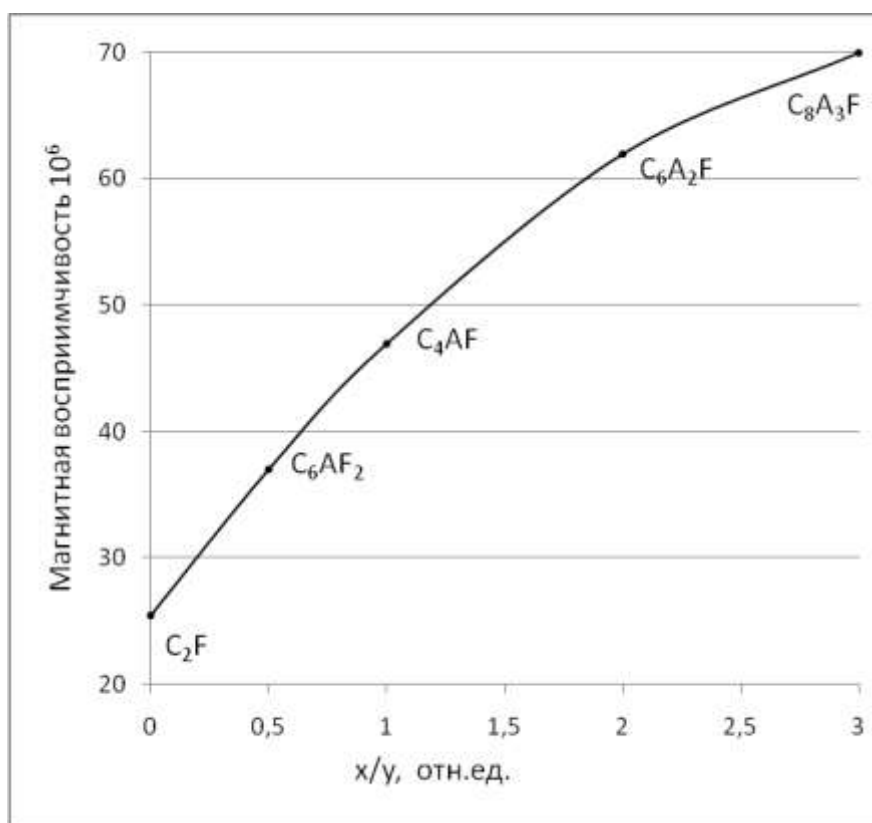


Рис. 2.2.10 - Характер изменения величины удельной магнитной восприимчивости синтезированных ферритов и алюмоферритов кальция в зависимости от соотношения коэффициентов (x) и (y) в их стехиометрической формуле

Следует обратить внимание на фактическое совпадение величин удельной магнитной восприимчивости с результатами, полученными Д. Мальквори и В. Черилли (табл.1.4.1), что дополнительно свидетельствует в пользу получения при синтезе проектируемых твердых растворов, магнитные параметры которых можно использовать при дальнейшем исследовании цементных материалов.

## Раздел 2.3

### ПРОВЕДЕНИЕ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

#### 2.3.1 Изменение магнитных свойств модельных сырьевых смесей в условиях лабораторного обжига

Для исследования были подготовлены две гомогенные модельные смеси на основе мела Себряковского цементного завода. Смеси проектировали на один и тот же минералогический состав получаемого клинкера. Данный состав был среднепредставительным практически для всех цементных заводов и отвечал следующему ожидаемому содержанию продуктов обжига:

Алит ( $3\text{CaO SiO}_2$ )	– 60%;
Белит ( $2\text{ CaO SiO}_2$ ) –	– 20%;
Трехкальциевый алюминат ( $3\text{ CaO Al}_2\text{O}_3$ ) –	5 %;
Алюмоферрит кальция ( $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ) –	15%.

Смеси отличались только своей реакционной способностью за счет использования мела с различным содержанием примесных глин (раздел 1.2.2). Одна из смесей была изготовлена на основе мела, практически не содержащего глинистых примесей, а другая – на основе мергелистого мела.

Обжиг смесей был проведен в лабораторной силитовой печи. Подъем температуры материала осуществляли до 1723 К в динамическом режиме, близком к заводским условиям. Начиная с 873 К части проб вынимали из печи для магнетохимического анализа через каждые 100 К. При достижении температуры 1473 К пробы извлекали через 50 К.

Кроме того, одновременно в тех же условиях были обожжены и пробы реактива  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  классификации «ч.д.а.» Обжиг данного соединения был обусловлен необходимостью проследить за изменением магнитной восприимчивости непосредственно железосодержащего компонента сырьевых смесей для корректной интерпретации результатов анализа.

Измерения удельной магнитной восприимчивости продуктов обжига проводили при величине напряженности магнитного поля  $H = 4,0$  кЭ после снижения их температуры до  $20^{\circ}\text{C}$ .

Полученная динамика изменений магнитной восприимчивости исследуемых материалов в зависимости от температуры их обжига приведена на (рис. 2.3.1).

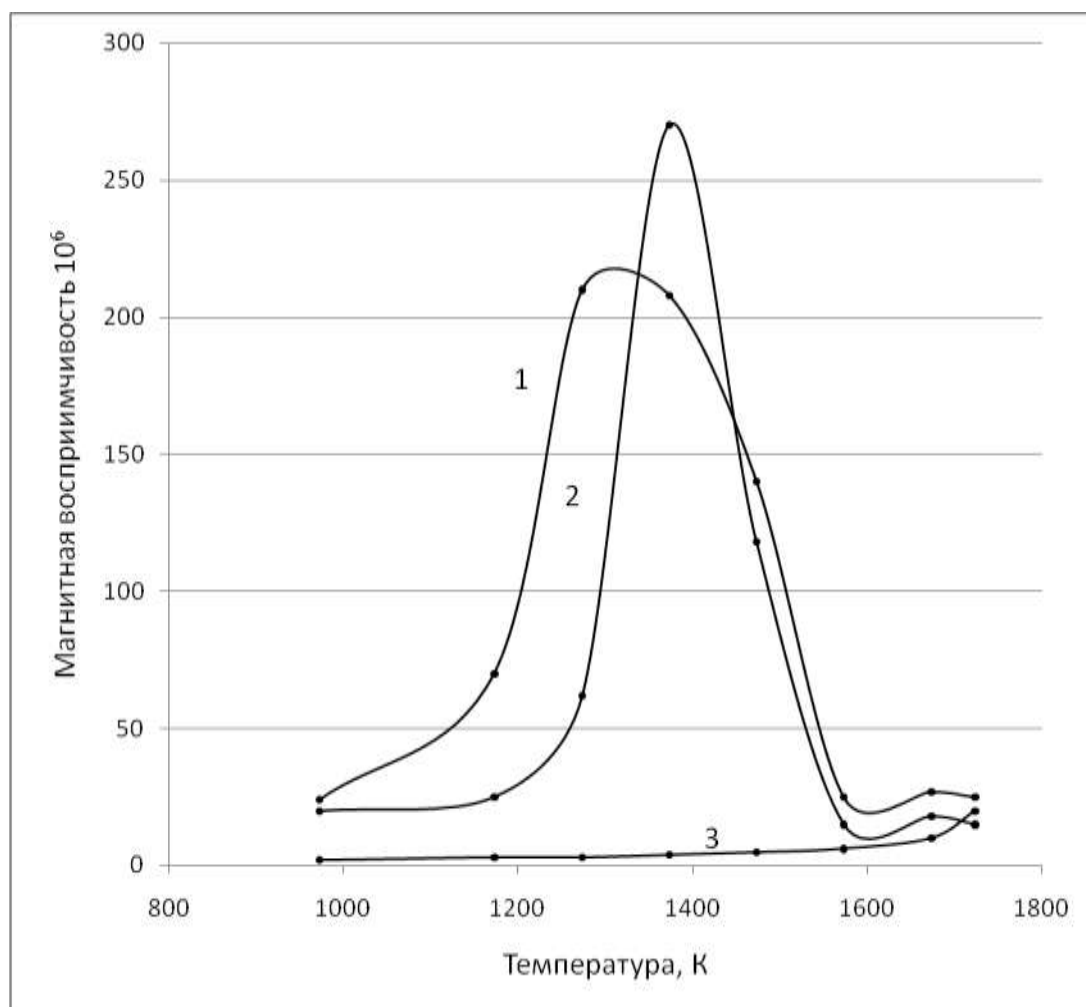


Рис. 2.3.1 - Изменение удельной магнитной восприимчивости цементных сырьевых смесей в условиях лабораторного обжига

Кривые: 1 – смесь на основе мергелистого мела;  
2 – на основе беспримесного мела; 3 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  «ч. д. а.»

Магнитные свойства  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  практически не менялись вплоть до 1623 К. Последующий некоторый рост магнитной восприимчивости при 1723 К может быть связан со структурным либо химическим упорядочением оксида железа.

Кривая 2 имеет характерный максимум в температурном интервале 1173 – 1373 К. Возрастание удельной магнитной восприимчивости связано с появлением в продуктах обжига  $\text{CF}$ , а последующее снижение – с образованием на его основе  $\text{C}_2\text{F}$ . Данный вывод следует из сопоставления величин магнитных параметров указанных ферритов (табл. 2.2.1) и соответствует существующим представлениям о последовательности образования и превращения друг в друга ферритов кальция.

Повышение контролируемого параметра после (1573 – 1623 К) обусловлено образованием алюмоферритов кальция. Дальнейшее понижение величины удельной магнитной восприимчивости после 1623 К может быть связано с их структурным упорядочением. Данный участок кривой требует более детального последующего исследования.

Изменения магнитной восприимчивости для смеси на основе мергелистого мела (рис. 2.3.1 кривая 1) принципиально ничем не отличаются от аналогичных значений для сырьевой смеси на основе чистого мела (рис. 2.3.1. кривая 2). Однако образование  $\text{CF}$  и начало формирования  $\text{C}_2\text{F}$  сдвинуты в область более низких температур примерно на 100 К. Кроме того, после температуры 1523 К двухкальциевый феррит образуется гораздо медленнее по сравнению с низкорреакционной сырьевой смесью. Данное обстоятельство, скорее всего, связано с потерей реакционной способности сформированного в более ранние сроки  $\text{CF}$  за счет увеличения времени его термообработки перед образованием  $\text{C}_2\text{F}$ .

Исходя из вышеизложенного видно, что кинетика формирования ферритов кальция в исследуемых материалах определялась реакционной способностью цементных сырьевых композиций, что дает возможность анализировать активность цементных сырьевых смесей на различных этапах обжига по данному признаку.

### 2.3.2 Изменение магнитных свойств промышленных сырьевых смесей при лабораторном обжиге

Для приближения исследований к промышленным условиям был выполнен лабораторный обжиг заводской цементной сырьевой смеси. Условия проведения обжига полностью соответствовали аналогичным для модельных сырьевых смесей, согласно раздела 2.3.1.

Характер изменения величин магнитной восприимчивости от температуры, при которой извлекались пробы промышленной сырьевой смеси, имеет свои особенности на начальных стадиях обжига, (рис. 2.3.2.).

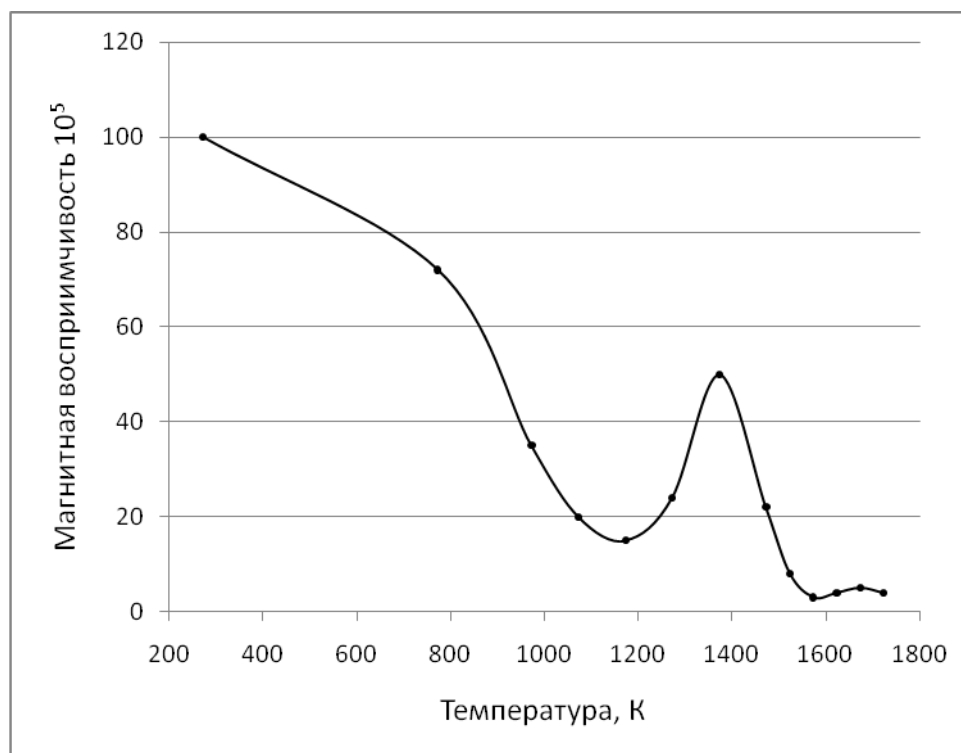


Рис. 2.3.2 - Изменение магнитной восприимчивости образцов промышленной сырьевой смеси в процессе их лабораторного обжига

Высокое значение магнитной восприимчивости исходной пробы вызвано ферромагнитными присадками, которые попали в промышленный шлам при его измельчении из материала мелющих тел. Разница между магнитными параметрами ферромагнитного металлического железа и минералов сырья

составляет несколько порядков. Исходя из значений начальной величины магнитной восприимчивости исследуемой пробы, количество данной присадки не превышает тысячных долей процента. Кроме того, промышленная сырьевая шихта может содержать пиритные огарки, которые вносят в нее оксиды железа, в том числе и магнетит (см. раздел 2.2.1). В дальнейшем, как видно на рис. 2.3.2, происходит преобразование и усвоение упомянутых присадок, что снимает ферромагнитное экранирование еще до начала образования монокальциевого феррита. В области высоких температур характер хода кривой такой же, как и для лабораторных сырьевых смесей. Пик величины удельной магнитной восприимчивости, связанный с максимальным содержанием в обжигаемом материале  $CF$ , отчетливо виден на рисунке 2.3.2. при температуре 1373 К, которая совпадает с аналогичной при обжиге модельной сырьевой смеси (рис. 2.3.1, кривая 2).

### **2.3.3 Магнитные свойства материалов из различных зон клинкерообжигательных печей**

Отбор проб материала из печей был осуществлен во время аварийных ситуаций на цементном заводе «Пунане–Кунда» и Жигулевском комбинате строительных материалов (ЖКСМ). Характер произошедшего не позволил «выкрутить» наружу материал, распределенный в печи по ее длине. За некоторое время он практически остыл, и спустя двое суток можно было зайти в печь и отобрать материал для исследования. Пробы отбирали через каждые 10 метров. Отсчет длины печей начинался от их холодного конца.

Изменения величин магнитной восприимчивости проб материалов, отобранных в порядке их распределения по длине цементных печей, отображен на рисунках 2.3.3 и 2.3.4. Они практически полностью соответствуют аналогичным для лабораторного обжига промышленной сырьевой смеси, согласно раздела 2.3.2.

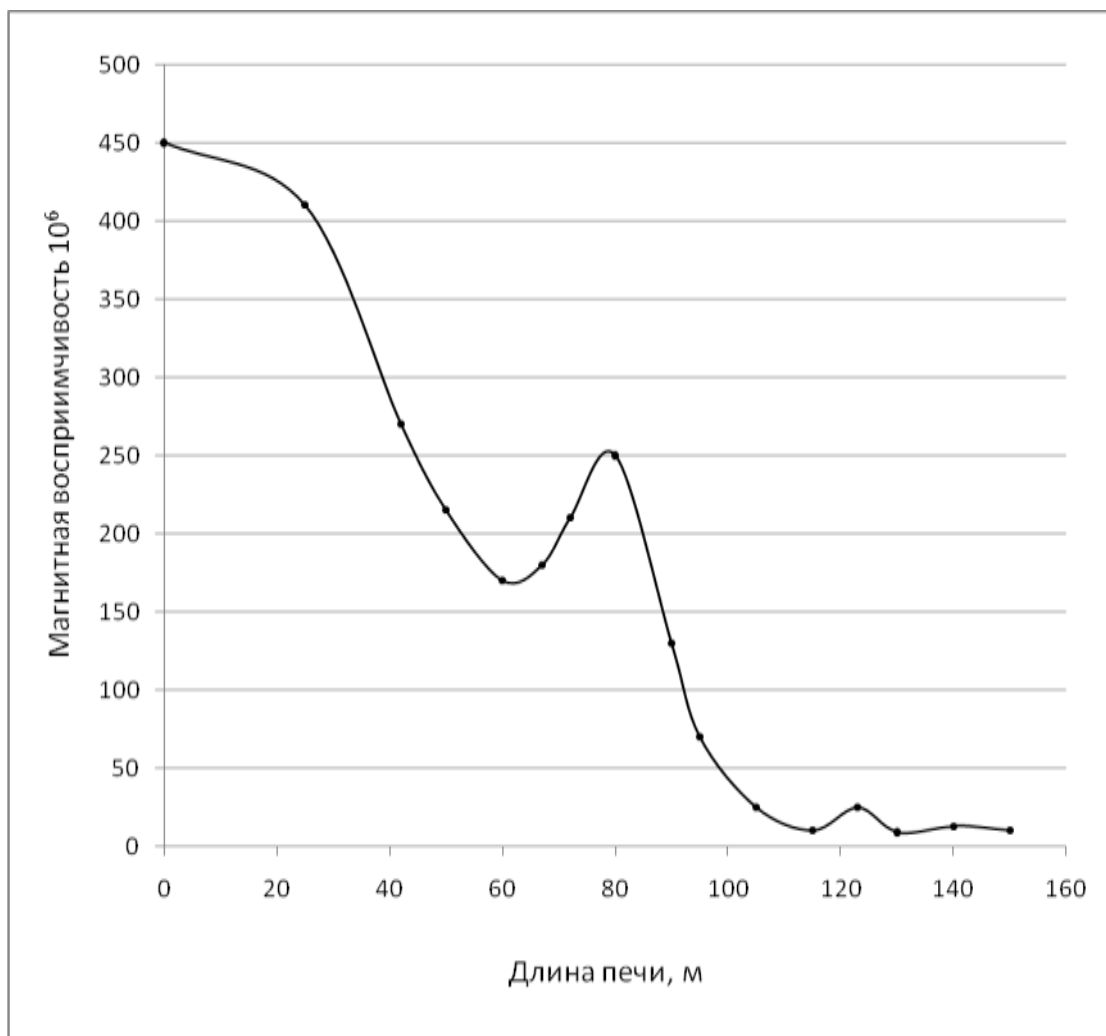


Рис. 2.3.3 - Изменения значений магнитной восприимчивости цементных материалов в зависимости от их расположения по длине печи на ЖКСМ

Высоким начальным значениям эффективной магнитной восприимчивости и их последующему снижению уже было дано объяснение при анализе лабораторного обжига промышленной сырьевой смеси в предыдущем разделе.

Для материалов двух заводов имеются характерные отличия протекания процессов в их железосодержащих фазах. Так, например, максимум содержания монокальцевого феррита в промежуточных продуктах обжига для завода «Пунане – Кунда» приходится на 60м от холодного конца печи, а для ЖКСМ – на 80м. В такой же последовательности сдвинуто завершение образования двухкальцевого феррита на 90 и 110м, соответственно.



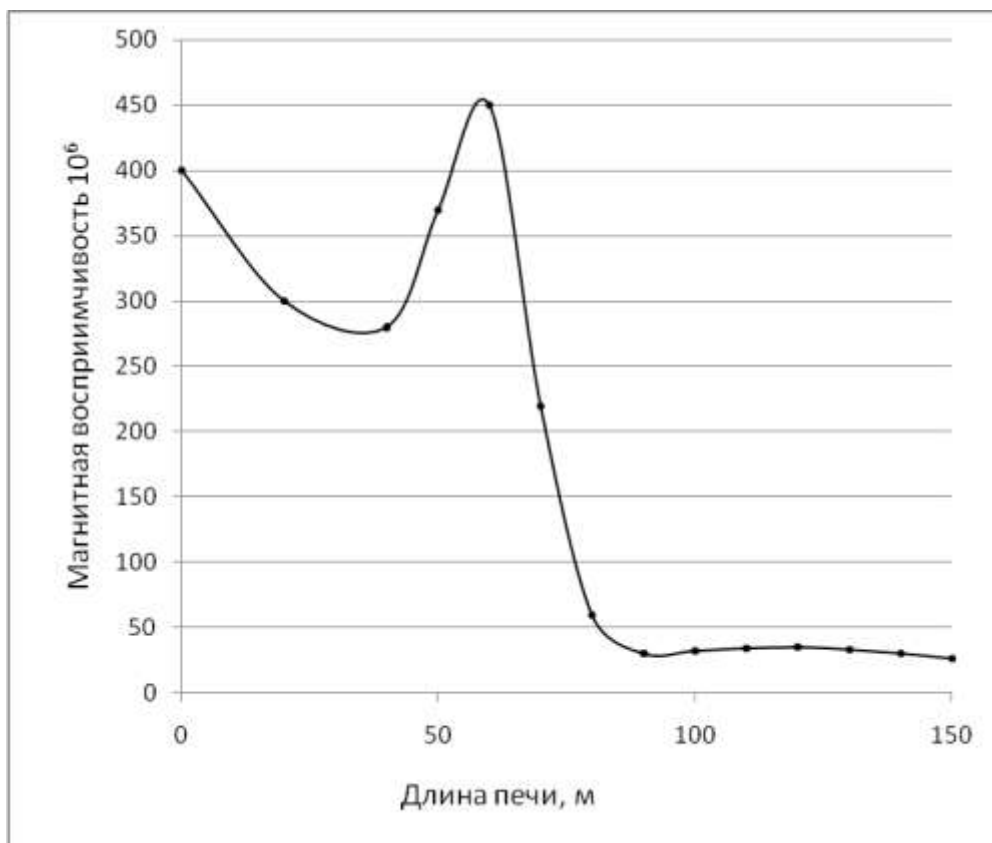


Рис. 2.3.4 - Изменения значений магнитной восприимчивости цементных материалов в зависимости от их расположения по длине печи на цементном заводе «Пунане – Кунда»

Как видно, напряженность формирования алюмоферритов кальция и, наверное, остальных фаз клинкера для двух заводов принципиально разная и отличается, примерно, на 20 метров перемещения материала в высокотемпературной части печи. Правда, необходимо отметить, что сырье и условия обжига на заводах значительно отличаются друг от друга. На ЖКСМ сырьевые смеси обладают хорошей реакционной способностью, прекрасно гомогенизированы по мокрому способу, и для обжига используют природный газ с соответствующей калорийностью. На цементном заводе «Пунане–Кунда» в качестве топлива применяют горючие сланцы с низкой калорийностью и настолько высокой зольностью, что фактически, подача сырьевых материалов в клинкерообжигательные печи происходит с их обоих концов.

Измерение величины магнитной восприимчивости проб из зоны завершения обжига на этих заводах позволило идентифицировать

стехиометрию их алюмоферритных фаз, как составов, расположенных между  $C_4AF$  и  $C_6A_2F$ .

Подводя итог раздела, можно сделать вывод о том, что магнетохимический метод достаточно информативен для селективного фазового анализа железосодержащих минералов, таких как  $CF$  и  $C_2F$  в составе промежуточных продуктов обжига портландцементных сырьевых смесей.

### **2.3.4 Последовательность формирования алюмоферритных фаз на завершающих стадиях обжига портландцементного клинкера**

Для определения последовательности минералообразования алюмоферритов кальция в составе ПЦК и разработки методических основ определения их стехиометрии были спроектированы сырьевые композиции согласно данным, приведенным в табл. 2.3.1. Количественный фазовый состав проектируемых клинкеров отвечал среднепринятому на цементных заводах и отличался только стехиометрией своих алюмоферритных фаз.

Таблица 2.3.1 - Проектируемые составы модельных сырьевых смесей

№	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	А.Ф.	$C_zA_xF_y$	$CaO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$p$
1	60	20	5	15	$C_6AF_2$	66,9	22,77	3,91	6,33	0,62
2	60	20	5	15	$C_4A F$	67,3	22,77	5,04	4,94	1,02
3	60	20	5	15	$C_6A_2F$	67,5	22,77	6,26	3,43	1,82
4	60	20	5	15	$C_8A_3F$	67,7	22,77	6,91	2,62	2,64
5	Промышленная сырьевая смесь									

Все смеси были обожжены в динамическом режиме, приближенном к промышленному при одинаковых условиях. Материалы для магнетохимического анализа извлекали последовательно, начиная от 1473 К и заканчивая 1773 К через каждые 50 К. Для всех проб обеспечивали условия их охлаждения до 1273 К в течение 1 часа. Содержание несвязанного оксида кальция в конечных пробах равнялось нулю.

Определение величин удельной магнитной восприимчивости продуктов обжига осуществляли, как и ранее, при различных значениях напряженности магнитного поля с последующей экстраполяцией к величине  $(H)^{-1} = 0$ , (рис. 2.3.5 – 2.3.9).

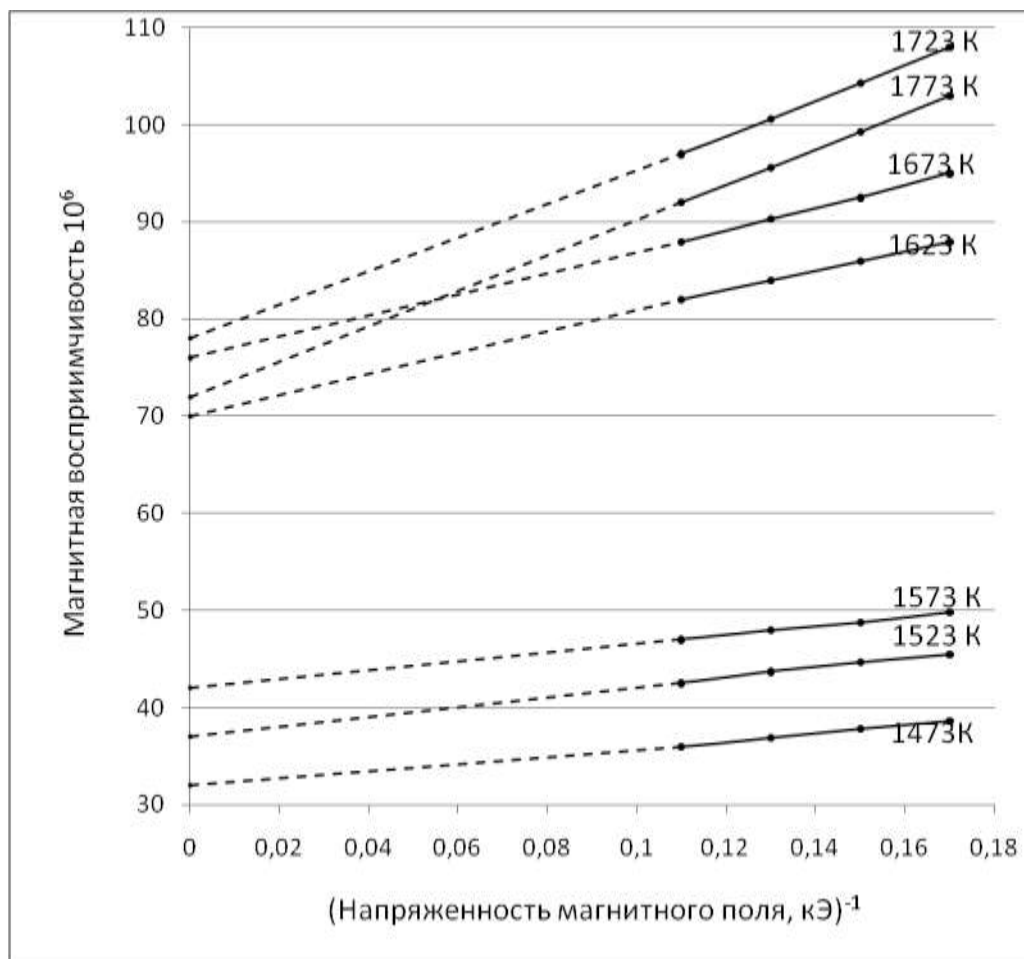


Рис. 2.3.5 - Зависимость магнитной восприимчивости от изменения величины  $(H)^{-1}$  для продуктов обжига с проектируемым составом алюмоферритной фазы –  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$

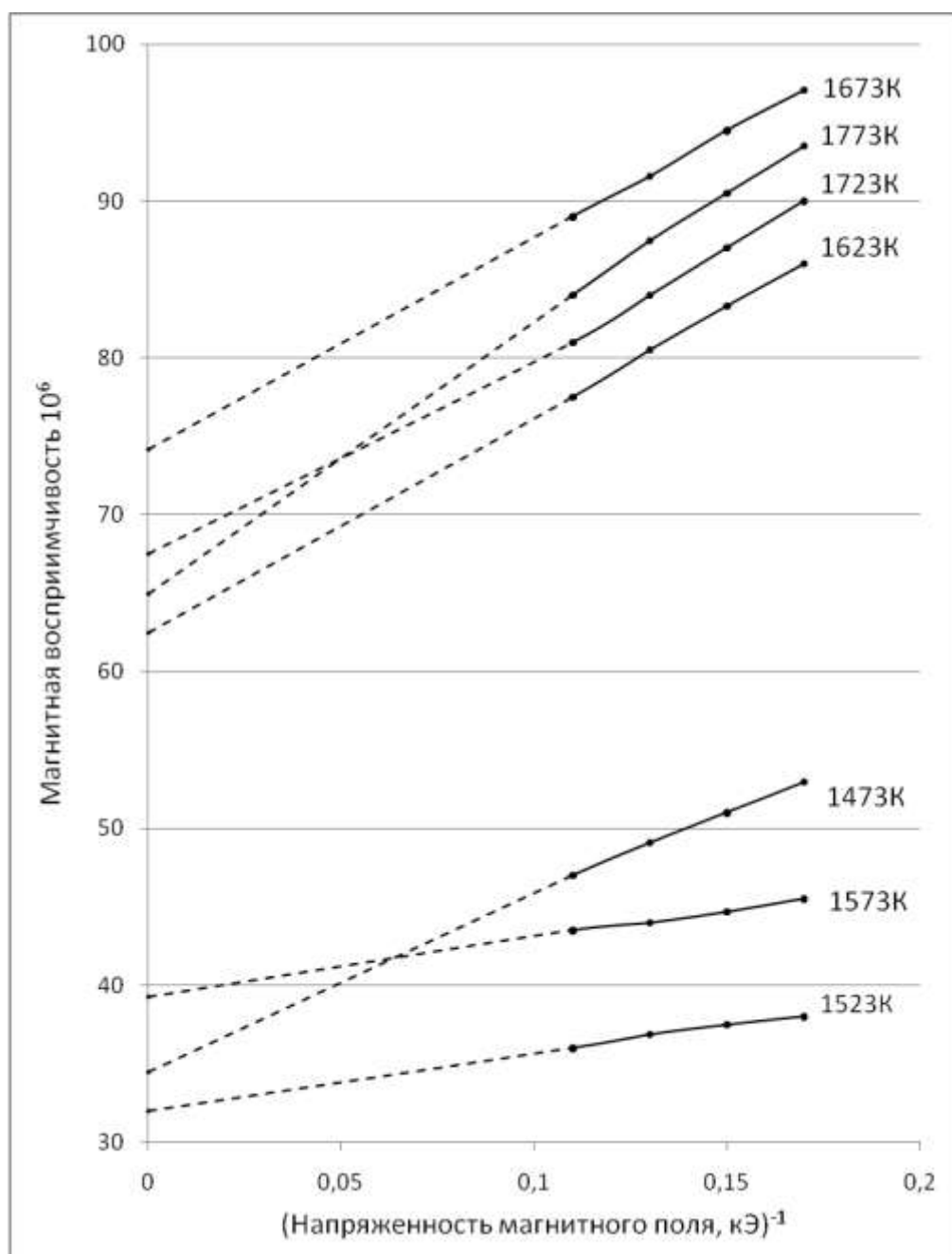


Рис. 2.3.6 - Зависимость магнитной восприимчивости от изменения величины  $(H)^{-1}$  для продуктов обжига с проектируемым составом алюмоферритной фазы –  $C_6A_2F$

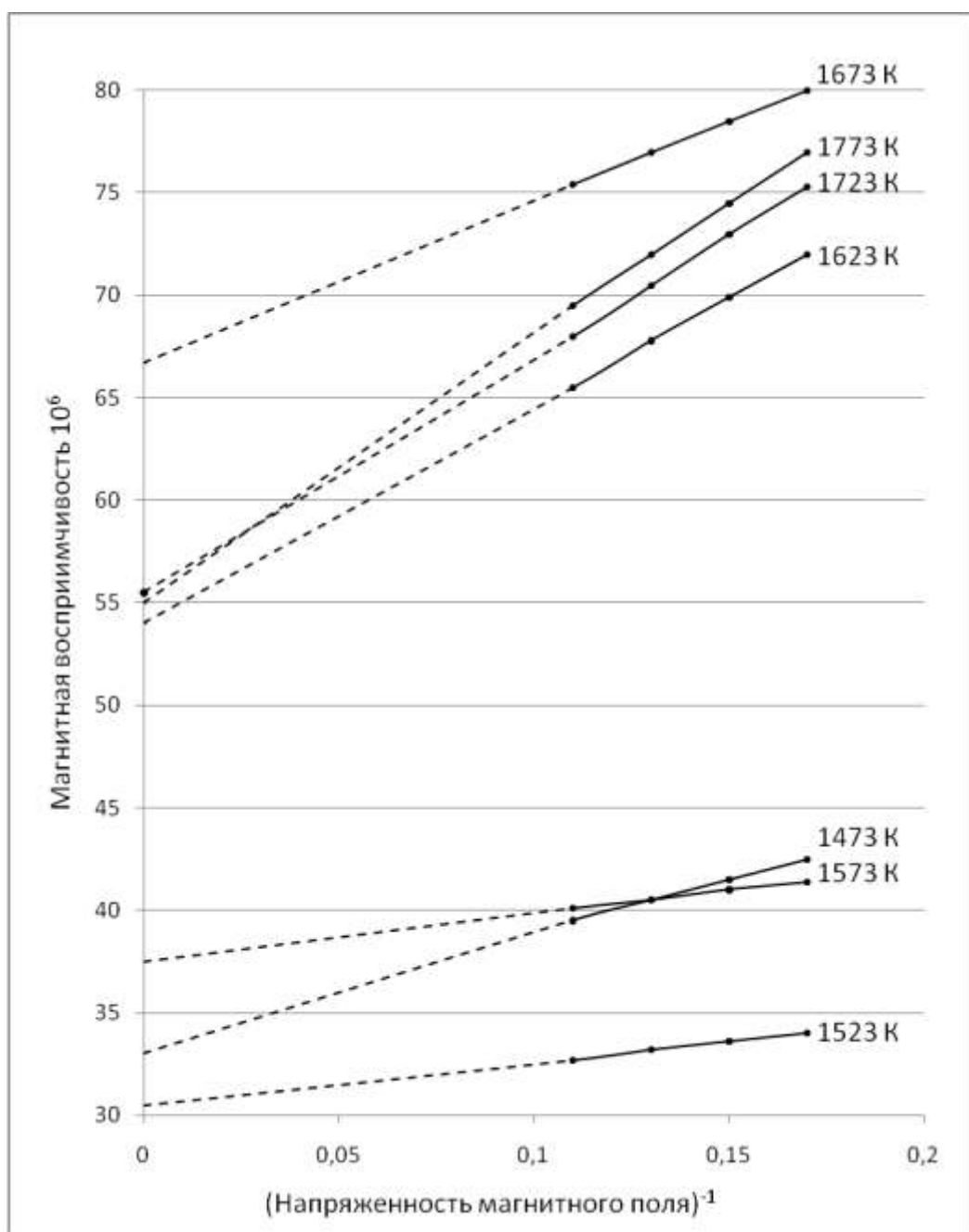


Рис. 2.3.7 - Зависимость магнитной восприимчивости от изменения величины  $(H)^{-1}$  для продуктов обжига с проектируемым составом алюмоферритной фазы –  $C_4AF$

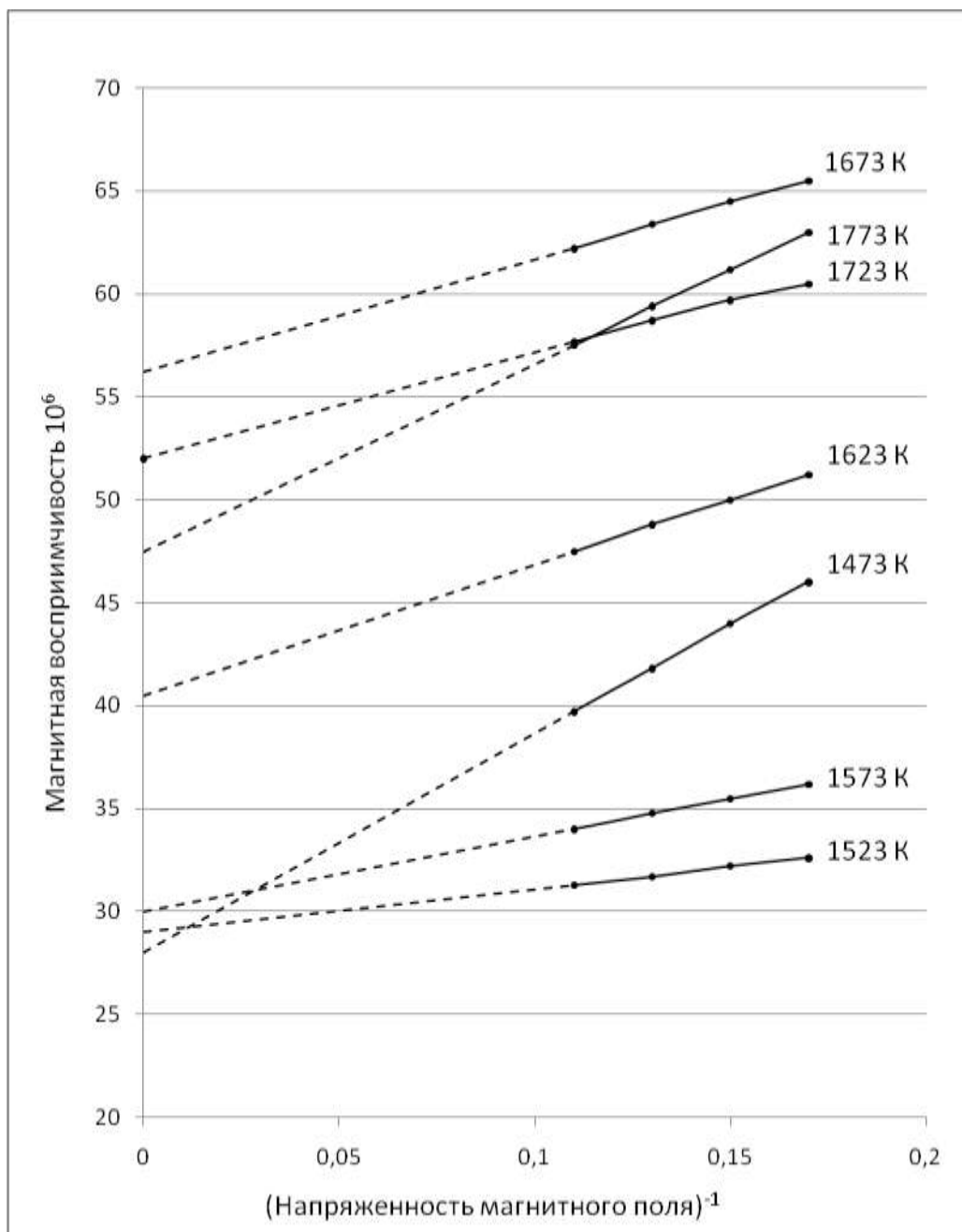


Рис. 2.3.8 - Зависимость магнитной восприимчивости от изменения величины  $(H)^{-1}$  для продуктов обжига с проектируемым составом алюмоферритной фазы –  $C_6AF_2$

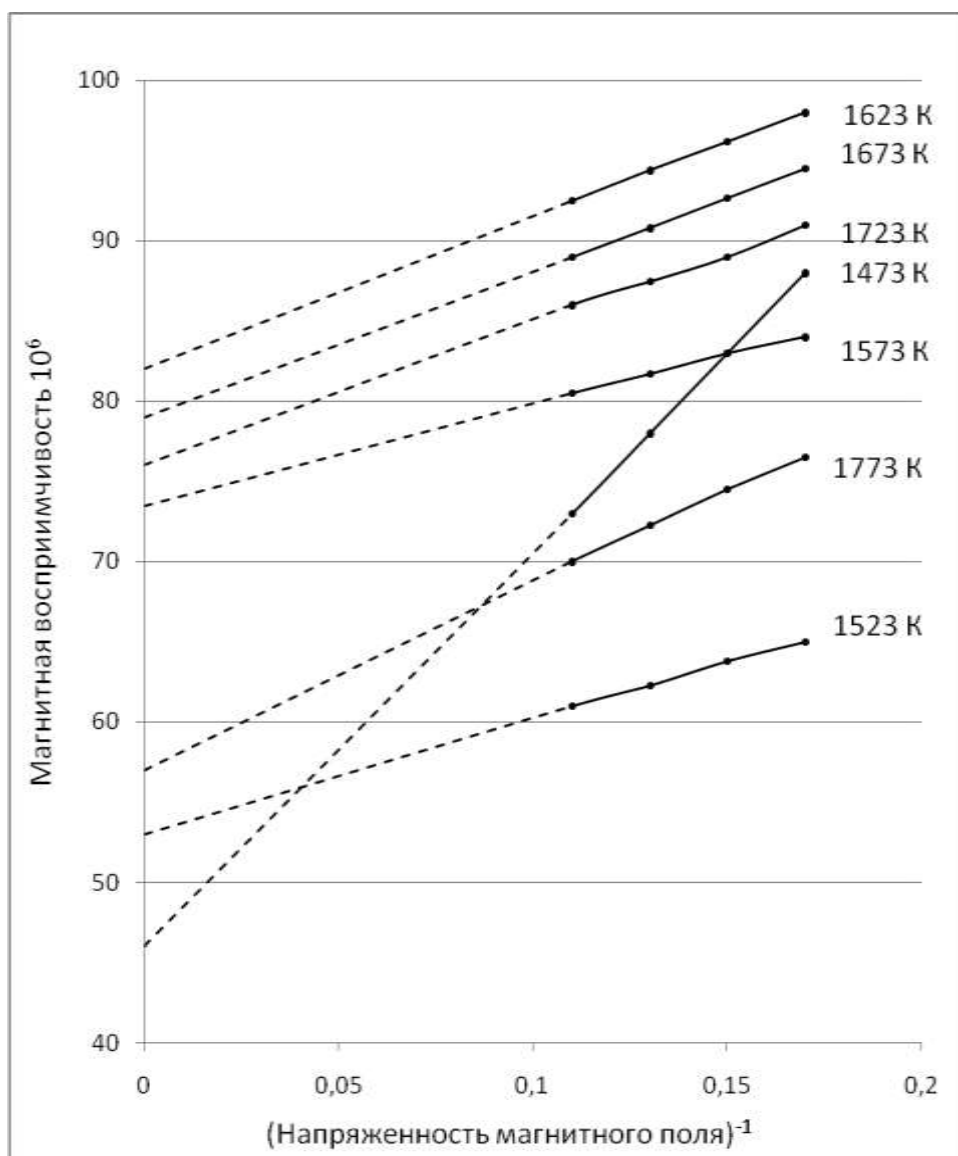


Рис. 2.3.9 - Зависимость магнитной восприимчивости от изменения величины  $(H)^{-1}$  для продуктов обжига промышленной сырьевой смеси

Кривые экстраполяционных значений удельной магнитной восприимчивости, характеризующих последовательность фазовых превращений в синтезированных пробах, приведены на рисунке 2.3.10. Определяющие точки для всех кривых получены согласно экспериментальным данным на ранее приведенных рис. 2.3.5 – 2.3.9.

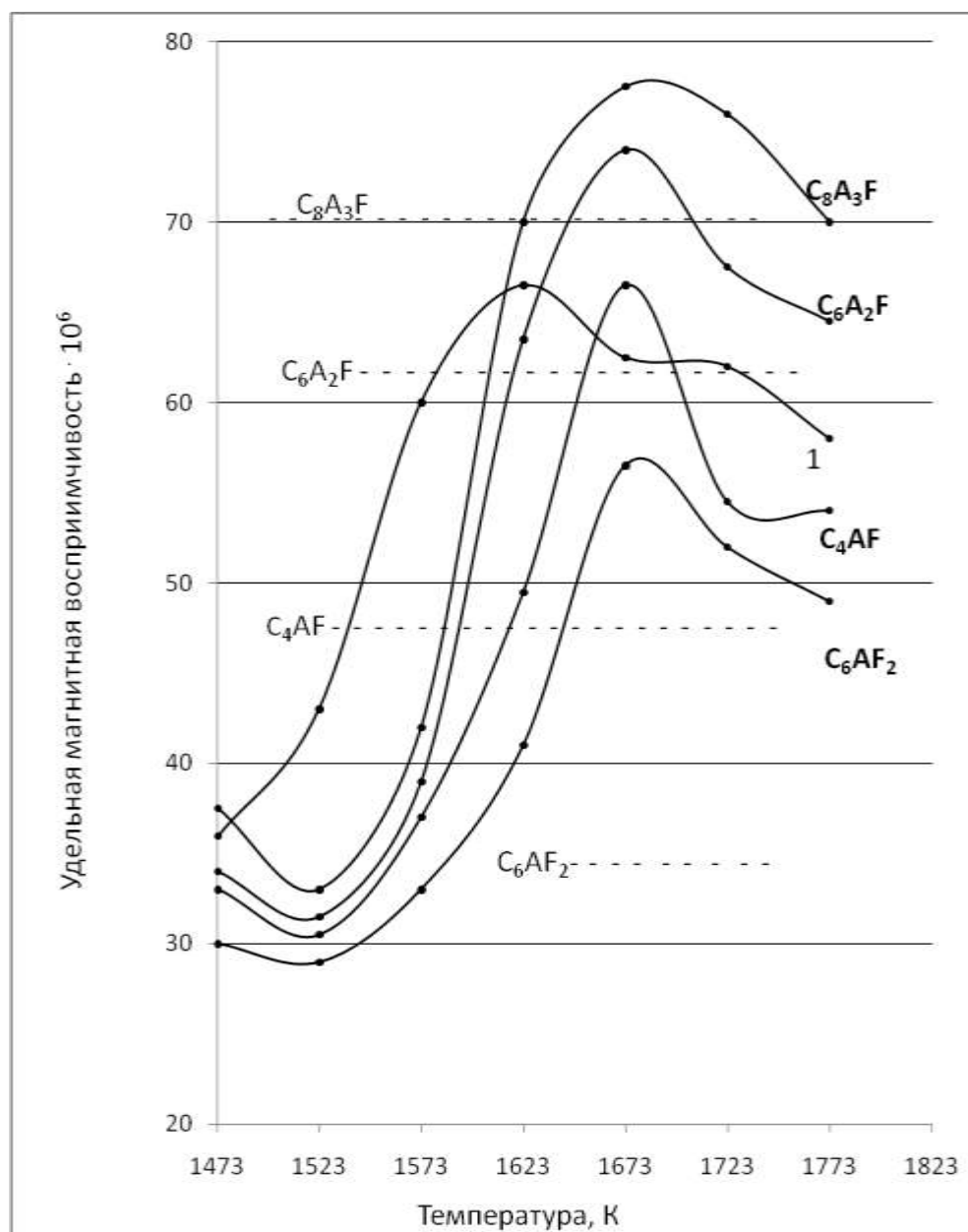


Рис. 2.3.10 - Зависимость удельной магнитной восприимчивости продуктов обжига сырьевых смесей, спроектированных на различный состав их алюмоферритных фаз, от значения температуры, до которой осуществлялся их обжиг

Кривая 1 – промышленная сырьевая смесь. Пунктиром указаны конечные величины удельных магнитных восприимчивостей алюмоферритов переменного состава, синтезированных в условиях отсутствия сторонних фаз (раздел 2.2.3).

Видно, что характер формирования ферритных и алюмоферритных фаз у всех смесей качественно одинаковый, в том числе и у промышленной сырьевой



смеси. Наличие минимума на кривых для всех составов при температуре 1523 К отвечает определенному балансу между содержанием  $\text{CF}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  и некоторого количества алюмоферритов кальция проектируемого состава. Данный вывод следует из сопоставления величин удельных магнитных восприимчивостей упомянутых соединений и соответствует известной последовательности превращений железосодержащих фаз ПЦК. Необходимо отметить четкую дифференциацию, как глубины упомянутых минимумов, так и остальных значений магнитной восприимчивости в зависимости от состава проектируемых алюмоферритов.

Последующее после минимума повышение величин магнитной восприимчивости отвечает интенсивному образованию алюмоферритов кальция проектируемого состава. Данное заключение следует из той же известной последовательности формирования железосодержащих фаз ПЦК и приближения экспериментальных значений величин удельной магнитной восприимчивости к аналогичным для синтезированных ранее алюмоферритов соответствующих составов (см. табл. 2.2.1).

Характерным для всех кривых (рис. 2.3.10) является наличие максимума значений удельной восприимчивости в завершающей области обжига.

Появление данного максимума вызывает необходимость проведения более детального анализа происходящих процессов на завершающей стадии обжига клинкеров. Как уже неоднократно отмечалось, образование алюмоферритов на базе двухкальциевого феррита происходит путем последовательного замещения ионов железа в их кристаллографических позициях на диамагнитные ионы алюминия. При этом возрастает значение удельной магнитной восприимчивости алюмоферритов по мере их диамагнитного разбавления. Следовательно, формирование алюмоферрита кальция по последовательному механизму диамагнитного разбавления должно быть описано магнетохимической кривой, последовательно приближающейся к значению величины удельной магнитной восприимчивости, характерной для проектируемого алюмоферрита (кривая 2 рис. 2.3.11) и не превышать ее.

Отличие экспериментальной кривой (кривая 1 на рис. 2.3.11) от теоретической (кривая 2) позволяет сделать вывод о наличии дополнительных процессов, сопровождающих диамагнитное разбавление алюмоферритов

кальция при формировании алюмоферритных фаз в составе ПЦК. При этом магнитное состояние определенной части ионов железа отличается по отношению их состояния в алюмоферрите.

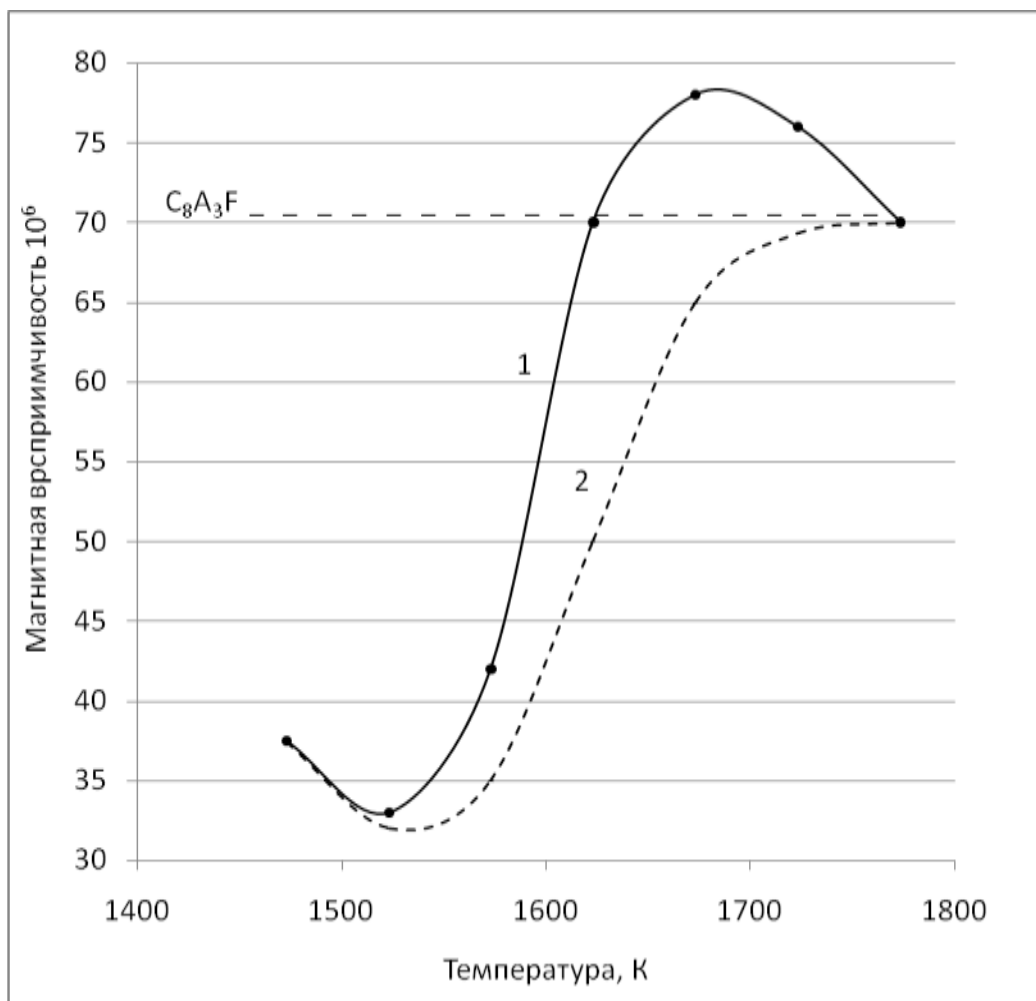


Рис. 2.3.11 - Характер изменения удельной магнитной восприимчивости в процессе формирования алюмоферритов кальция  
 кривая 1 – экспериментальные данные для  $C_8A_3F$ ;  
 кривая 2 – предполагаемая теоретическая зависимость

Рассматривая формально состав синтезированных алюмоферритов кальция, как сумму  $C_2F$  и гипотетического  $C_2A$ , можно записать следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 C_6AF_2 &= 2,00 C_2F + 1,00 C_2A; \\
 C_4AF (C_6A_{1,5} F_{1,5}) &= 1,50 C_2F + 1,50 C_2A; \\
 C_6A_2F &= 1,00 C_2F + 2,00 C_2A; \\
 C_8A_3F (C_6A_{2,25} F_{0,75}) &= 0,75 C_2F + 2,25 C_2A.
 \end{aligned}$$

Из приведенных уравнений видно, что если в таких системах будет происходить замещение в  $C_2F$  ионов железа на ионы алюминия, то, для сохранения стехиометрического состава конечных алюмоферритов, данному замещению должно сопутствовать и одновременное использование конкретного количества оксида кальция. Можно сделать предположение, что на основе оксида кальция и свободных ионов железа формируется дополнительное количество двухкальциевого феррита. Вновь образованный  $C_2F$ , в свою очередь, будет разбавляться алюминатами и так до тех пор, пока состав алюмоферрита не достигнет своего предельно возможного значения или в системе закончится  $Al_2O_3$ . В тоже время известно, что образование  $C_2F$  в системе  $CaO - Fe_2O_3$  происходит через образование монокальциевого феррита, который обладает значением удельной магнитной восприимчивости, равной  $200 \cdot 10^{-6}$ . Появление в обжигаемом конгломерате некоторого количества  $CF$  в качестве промежуточной фазы для образования  $C_2F$  на завершающих стадиях синтеза алюмоферритов кальция в составе клинкера как раз и может объяснить наличие максимума на экспериментальных кривых (рис. 2.3.10, 2.3.11).

Несмотря на предположительный характер объяснения экстремума магнетохимических кривых на окончательных стадиях формирования ПЦК, необходимо отметить, что окончание процессов, вызывающих появление максимума, может служить показателем степени завершенности обжига ПЦК. При этом возникает возможность оценить условия формирования минералов промышленных клинкеров по отношению завершенности образования их алюмоферритных фаз.

### **2.3.5 Влияние химического состава клинкера на результаты его магнетохимического анализа**

Анализируя ход кривых на рис. 2.3.10, можно отметить, что значение удельной магнитной восприимчивости продуктов конечного обжига только для сырьевой смеси, алюмоферритная фаза которой была спроектирована как  $C_8A_3F$ , полностью соответствует аналогичному значению для состава, синтезированного в условиях отсутствия сторонних фаз, т. е. в чистом виде. Для остальных смесей существует рассогласование между полученными и

ожидаемыми значениями удельной магнитной восприимчивости. Данное различие тем больше, чем выше содержание железа в проектном составе алюмоферритной фазы, либо чем ниже значение глиноземного модуля исходной смеси. Величина полученного рассогласования увеличивается при снижении глиноземного модуля  $\rho = A/F$  продуктов обжига (рис. 2.3.12).

Для определения причин появления полученного рассогласования был осуществлен расчет минералогического состава анализируемых клинкеров, исходя из экспериментальных значений величин их удельной магнитной восприимчивости при конечной температуре 1723К (рис. 2.3.10). При расчете использовался градуировочный график для твердых растворов алюмоферритов кальция, рис. 2.2.10 Данные химического состава клинкеров были приведены ранее в табл. 2.3.1 Расчет показал, что стехиометрический состав алюмоферритных фаз обожженных проб должен соответствовать:

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. – $C_6A_{1,64}F_{1,36}$ ; | 2. – $C_6A_{1,80}F_{1,20}$ ; |
| 3. – $C_6A_{2,08}F_{0,92}$ ; | 4. – $C_6A_{2,25}F_{0,75}$ . |

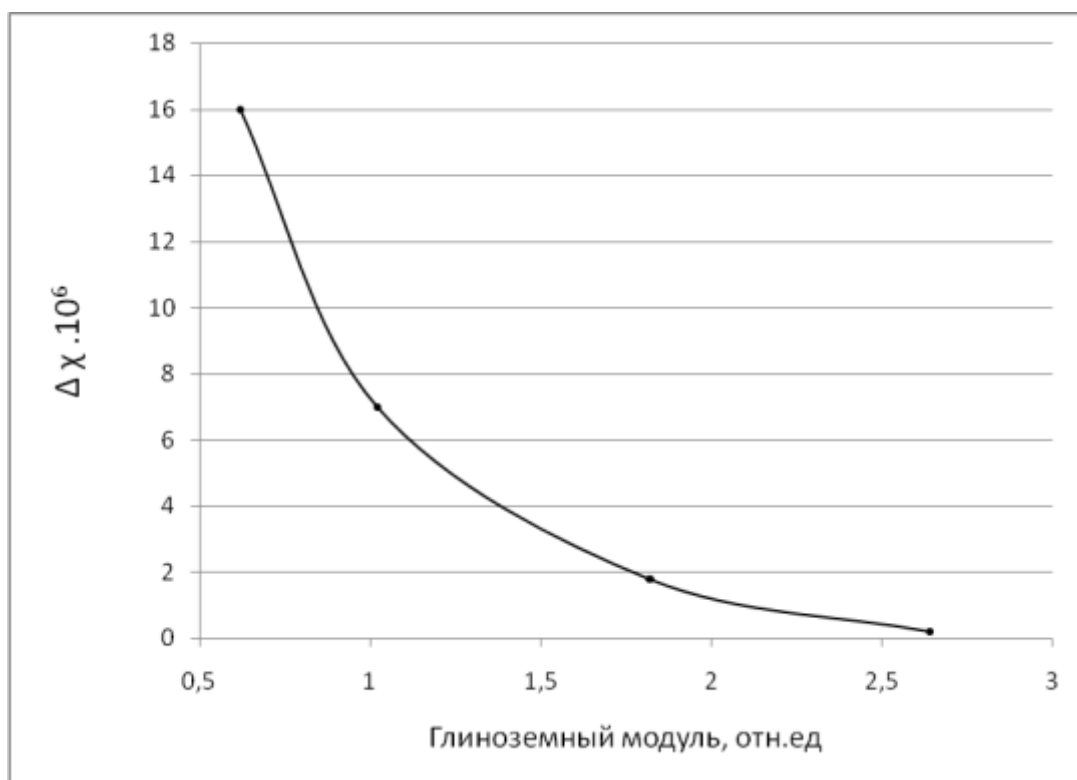


Рис. 2.3.12 - Изменение разницы между проектной и полученной удельной магнитной восприимчивостью алюмоферритных фаз в зависимости от величины глиноземного модуля продуктов обжига

Для образования алюмоферритной фазы такого состава на основе имеющегося  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пробе № 1 просто не хватит содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Его дефицит достигает почти 1,0 %. С остальными пробами ситуация не такая однозначная, но реализация упомянутых стехиометрических составов их алюмоферритных фаз может происходить за счет уменьшения содержания практически всего  $\text{C}_3\text{A}$  в пробе № 2 и значительной доли в пробе № 3. Для пробы № 4 проектный и экспериментальный составы совпали.

В таком случае данное рассогласование связано с результатом влияния на магнитное состояние ионов железа остальных минералов клинкера (влияние матрицы), в среде которых происходило формирование алюмоферритных фаз. Величина данного влияния нивелируется по мере приближения проектного состава алюмоферритов кальция к его предельно возможному значению –  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ .

С целью определения величины рассматриваемого рассогласования для промышленных клинкеров с проектным составом алюмоферритной фазы –  $\text{C}_4\text{AF}$  были проведены обжиги модельных сырьевых смесей с возможной вариацией содержания  $\text{C}_4\text{AF}$  в интервале промышленных значений, табл. 2.3.2. Коэффициент насыщения для всех проб равнялся 0,90. Содержание несвязанного оксида кальция в обожженных пробах равнялось нулю.

Таблица 2.3.2 - Химический и расчетный минералогический состав модельных клинкеров

№	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	p	n
1	60	20	2	18	66,77	22,77	4,53	5,95	0,76	2,17
2	60	20	4	16	67,10	22,77	4,87	5,27	0,92	2,25
3	60	20	6	14	67,42	22,77	5,21	4,61	1,13	2,32
4	60	20	8	12	67,74	22,77	5,54	3,95	1,40	2,40
5	60	20	10	10	68,06	22,77	5,89	3,29	1,79	2,48

Величина полученного рассогласования для проектируемого  $C_4AF$  монотонно возрастает с увеличением глиноземного модуля сырьевых композиций (рис. 2.3.13).

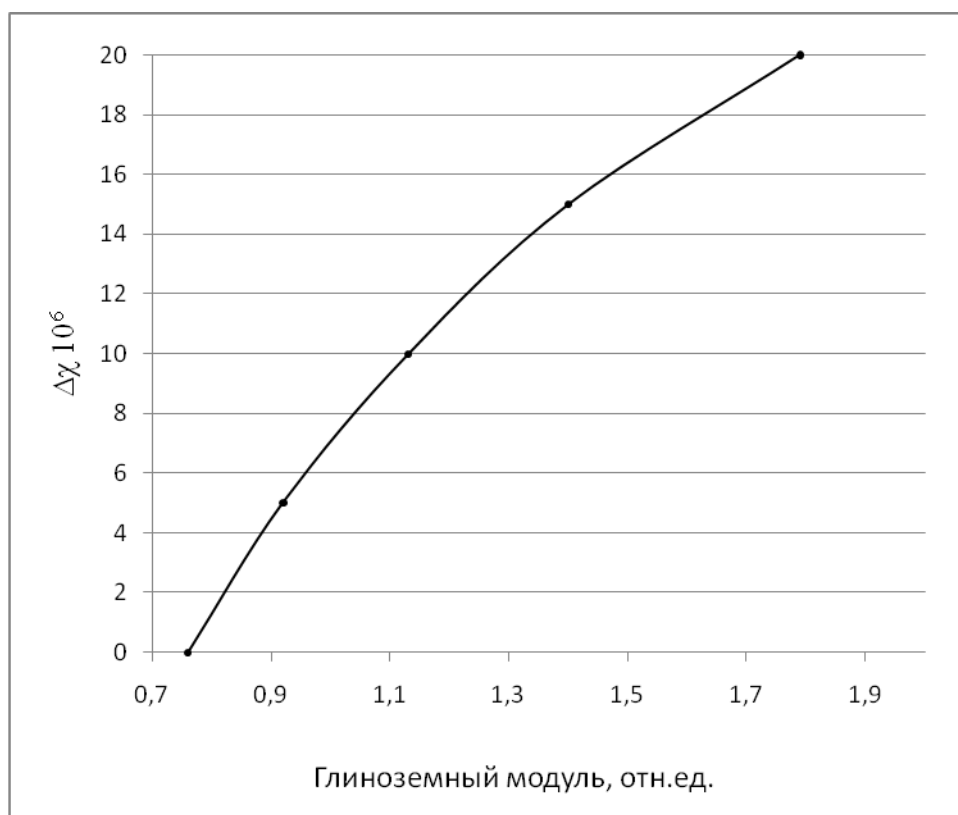


Рис. 2.3.13 - Изменения отклонения от проектного значения магнитных параметров  $C_4AF$  продуктов обжига модельных сырьевых смесей в зависимости от величины их глиноземного модуля

Как видно, для сырьевой смеси при  $p = 1$  значение  $\Delta\chi = 7 \cdot 10^{-6}$  соответствует  $\Delta\chi$  при том же значении глиноземного модуля на рис. 2.3.12.

Данный график следует использовать при определении поправки к экспериментальным значениям удельной магнитной восприимчивости клинкеров при определении стехиометрического состава их алюмоферритных фаз в зависимости от величины глиноземного модуля анализируемых объектов.

Причины появления рассогласования проектных и экспериментальных значений удельных магнитных восприимчивостей алюмоферритных фаз будут рассмотрены в последующих разделах.

### 2.3.6 Реализация проектного состава алюмоферритных фаз портландцементного клинкера

Как видно из материала предыдущего раздела, при синтезе алюмоферритов кальция в составе ПЦК на условия их синтеза оказывают влияние остальные минералы клинкерного конгломерата. В первую очередь это может относиться к алюминатам кальция. Формирование алюмоферритов кальция в промышленном клинкере всегда проходит в присутствии алюминатных фаз, что определено его минералогическим составом.

Известно, что в обычном промышленном ПЦК, спроектированном на алюмоферриты кальция стехиометрического состава –  $C_4AF$ , реализующаяся алюмоферритная фаза зачастую более разбавлена алюминатами. Ее состав в ряду твердых растворов алюмоферритов кальция в этом случае расположен между  $C_4AF$  и  $C_6A_2F$  [40, 44, 47]. Понятно, что дополнительное количество алюминатов при этом получено за счет  $C_3A$ . Представляет интерес механизм распределения  $Al_2O_3$  между алюминатами и алюмоферритами кальция в составе клинкера.

Основное различие между фазами клинкера, содержащими в своей структуре ионы алюминия, заключается в том, что одна из фаз представлена конкретными стехиометрическими соединениями, а вторая – непрерывным рядом твердых растворов, которая не имеет в рамках этого ряда ограничений своей стехиометрической возможности.

С целью получить дополнительную информацию о совместном формировании алюмосодержащих фаз в составе ПЦК были подготовлены четыре смеси для последующего обжига и анализа. Параметры их составов приведены в табл. 2.2.3.

Таблица 2.3.3 - Проектный химико-минералогический состав модельных клинкеров

№	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_zA_xF_y$ 15%	$CaO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	p	n
1	70	10	5	$C_4AF$	68,11	21,92	5,04	4,95	1,02	2,19
2	40	40	5	$C_4AF$	65,53	24,48	5,04	4,95	1,02	2,45
3	60	25	0	$C_6A_2F$	68,80	24,51	4,37	3,17	1,38	3,25
4	60	25	0	$C_6AF_2$	67,14	24,51	2,02	6,33	0,32	2,94

Пробы № 1 и 2 отличается количество алита и белита при стехиометрии алюмоферритной фазы –  $C_4AF$ .

Пробы № 3 и 4 рассчитывали на одинаковое содержание алита и белита при полном отсутствии алюминатных фаз. Состав их алюмоферритных фаз проектировался как  $C_6A_2F$  и  $C_6AF_2$ , соответственно.

Отсутствие в последних пробах  $C_3A$  должно обеспечить содержание  $Al_2O_3$  в исходных смесях только для проектного состава алюмоферритов.

Обжиг и исследования проводили по схеме, аналогичной для проб, согласно разд. 2.3.4. Содержание несвязанного оксида кальция в обожженных пробах равнялось нулю. На рисунке 2.3.14 приведена зависимость изменения величин магнитной восприимчивости термообработанных материалов. Для сырьевых смесей, в которых  $Al_2O_3$  закладывали только на формирование алюмоферритных фаз, полученные величины удельной магнитной восприимчивости практически совпали с проектными (кривые 3 и 4). Для смесей, запроектированных на  $C_4AF$  в присутствии  $Al_2O_3$ , необходимого для формирования 5% алюминатов кальция, значения удельной магнитной восприимчивости не отвечают ожидаемым (кривые 3 и 4). Значительное отличие в содержании алита и белита у данных проб практически не изменило результат.



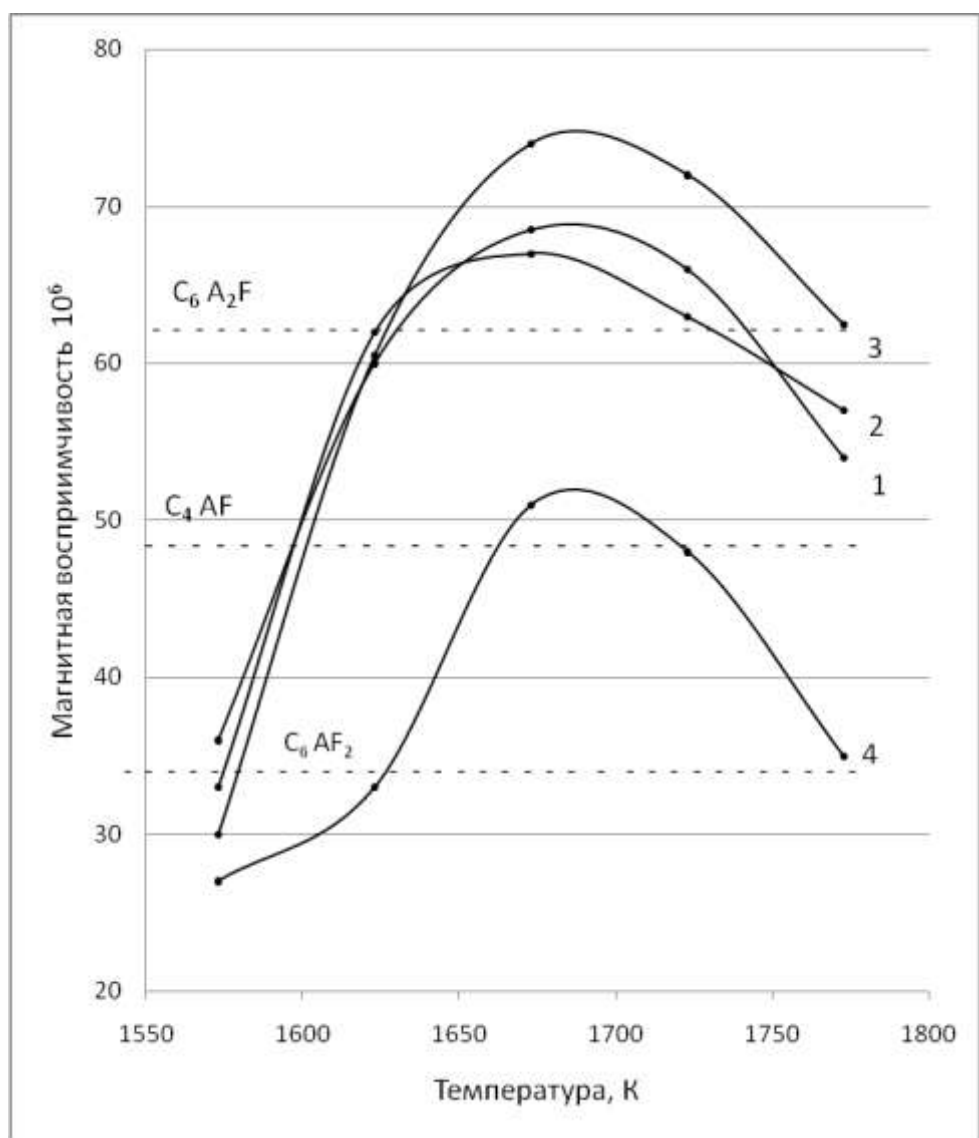


Рис. 2.3.14 - Зависимость удельной магнитной восприимчивости модельных клинкеров различного минералогического состава от температуры их обжига. Пунктиром отмечены значения удельной магнитной восприимчивости для проектных составов алюмоферритных соединений. Номера кривых соответствуют данным таблицы 2.3.3.

Проведенный магнетохимический анализ дал экспериментальное подтверждение, что алюмоферритные фазы полностью, независимо от их проектного состава, способны реализовать свою стехиометрическую потенциальную возможность в отсутствии алюминатных фаз в составе клинкера (рис. 2.3.14, кривые 3, 4). В тоже время, содержание в промышленных клинкерах достаточного количества алюминатных фаз (определяемых петрографическими методами избирательного окрашивания, либо с помощью

РХА) свидетельствует о существовании механизма ограничения данной возможности. Одновременная реализация в клинкерах алюмоферритных фаз, более разбавленных алюминатами, говорит о частичном характере данного механизма.

Конечный минералогический состав ПЦК формируется из эвтектического расплава, в котором одновременно проходят процессы растворения и кристаллизации. В данной ситуации необходимо принять во внимание еще и фактор зональности эвтектики, а также кинетические особенности процессов. Скорее всего, механизм распределения  $Al_2O_3$  между алюминатами и алюмоферритами кальция в составе клинкера будет определяться соотношением скорости их кристаллизации на завершающих этапах обжига и охлаждения.

В итоге, можно отметить, что в существующих промышленных схемах обжига ПЦК реализация проектного состава алюмоферритных фаз клинкера находится под сверхстехиометрическим «прессингом» со стороны его алюминатных фаз. Степень упомянутого «прессинга» носит частичный характер и обусловлена воздействием практически всех факторов, влияющих на минералообразование клинкера, в том числе и условиями кристаллизации алюминатных фаз. Детальная конкретизация механизма ограничения стехиометрического потенциала алюмоферритов в присутствии алюминатных фаз требует проведения более глубоких исследований с привлечением дополнительных методов анализа.

### **2.3.7 Дополнительные особенности формирования алюмоферритов кальция в составе портландцементного клинкера**

Влияние минералов клинкера на последовательность формирования его алюмоферритных фаз можно наблюдать, вернувшись к рисункам 2.3.5 – 2.3.9 (раздел 2.3.4). Анализируя характер приведенных зависимостей, необходимо отметить значительное возрастание величины параметра  $k$  для всех конечных материалов (1773 К) по отношению к аналогичным для алюмоферритов, синтезированных в отсутствии сторонних фаз (рис. 2.2.9). Как уже было

отмечено (раздел 2.1.3), значение параметра  $k$  тем выше, чем больше в анализируемом материале магнитных включений, связанных либо с наличием магнитоконцентрированных примесей, либо магнитозначимых структурных аномалий.

Для удобства анализа были определены величины  $k$  всех проб по экспериментальным данным, согласно рис. 2.3.5 – 2.3.9. На рис. 2.3.15 приведена зависимость изменения этого параметра от температуры обжига анализируемых ранее модельных клинкеров.

Обозначенный пунктиром «проектный уровень  $k$ » соответствует проектному значению  $k = 0,3$ , одинаковому для всех составов алюмоферритов, синтезированных при 1773 К в условиях отсутствия сторонних фаз, согласно рисунка 2.2.9.

Обращает на себя внимание общий характер изменения параметра  $k$ , в том числе и для продуктов обжига промышленной сырьевой смеси.

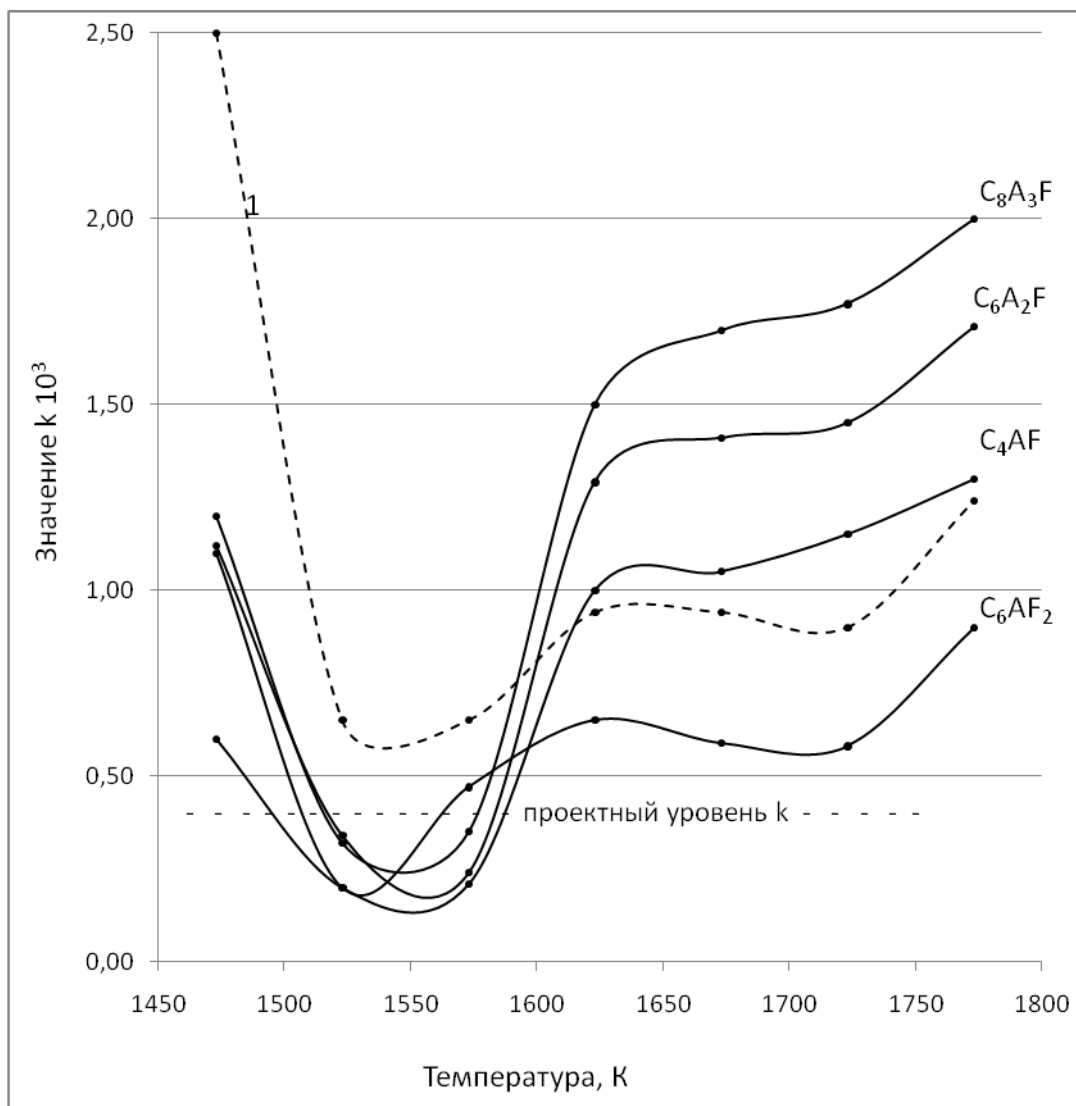


Рис. 2.3.15 - Изменение параметра  $k$  в зависимости от температуры формирования алюмоферритных фаз в составе модельных клинкеров лабораторного обжига  
кривая 1 – промышленная сырьевая смесь

Для всех кривых можно выделить четыре стадии:

- стадия I (1473 – 1573 К) – происходит уменьшение величины  $k$  с образованием минимума;
- стадия II (1573 – 1623 К) – возрастание  $k$ . Причем, величина эффекта зависит от стехиометрического состава проектируемых алюмоферритов;
- стадия III (1623 – 1723 К) – соответствует стабилизации значений  $k$ ;
- стадия IV (1723 – 1773 К) – возрастание  $k$  для всех проб.

Изначально высокие значения  $k$  на стадии I могут быть связаны с присутствием в спеках остатков промежуточной фазы монокальцевого феррита. Последующий минимум (1523 – 1573 К), скорее всего, вызван полным завершением перехода  $CF$  в  $C_2F$ . Дальнейшее возрастание  $k$  (стадия II) соответствует процессам формирования алюмоферритных фаз.

В конце стадии I величины  $k$  соответствуют аналогичным для алюмоферритов кальция, сформированных в условиях отсутствия сторонних фаз, и они практически равны между собой для всех составов. После 1573 К начинается происходить дифференциация показателя  $k$  в зависимости от проектной стехиометрии алюмоферритов.

Для интерпретации кривых на стадии I с позиции, что в характер формирования хода кривых внесено самими алюмоферритами, а что можно отнести к влиянию остальной части клинкера, не имеется данных. Однако повышение  $k$  для всех проб на последующих стадиях (II – IV) зависит от влияния минералов клинкера, а величина его эффекта – от стехиометрического состава алюмоферритов кальция. Данное утверждение следует из величины и равенства значений параметра  $k$  для всех алюмоферритов, синтезированных в отсутствии сторонних фаз, рис. 2.2.9.

Величина показателя  $k$  для проб конечной температуры обжига монотонно возрастает при увеличении их глиноземного модуля (рис. 2.3.16).

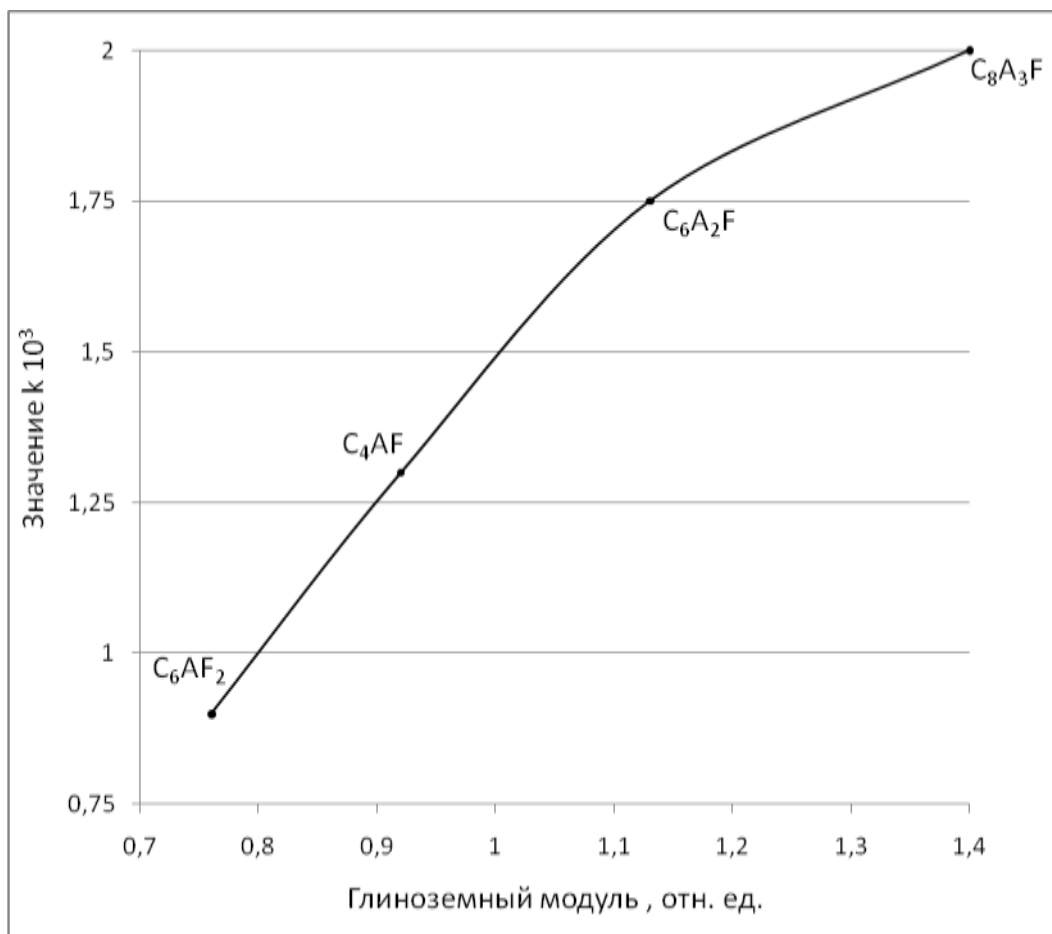


Рис. 2.3.16 - Зависимость показателя  $k$  от изменения глиноземного модуля анализируемых составов

Приведенную зависимость можно использовать для дополнительной интерпретации результатов анализа при определении стехиометрии алюмоферритных фаз промышленных клинкеров.

Температурный интервал стадии IV соответствует одновременно и завершению формирования силикатных фаз клинкера. Поэтому были проведены обжиги силикатов кальция различной основности в присутствии  $Fe_2O_3$ . Состав проб для обжига определяли согласно сумме слагаемых:  $18CaO + zSiO_2 + Fe_2O_3$ , где  $z$  – множитель, который изменяли в интервале значений от 6 до 24. Данные магнетохимического анализа продуктов обжига приведены на рисунке 2.3.17.

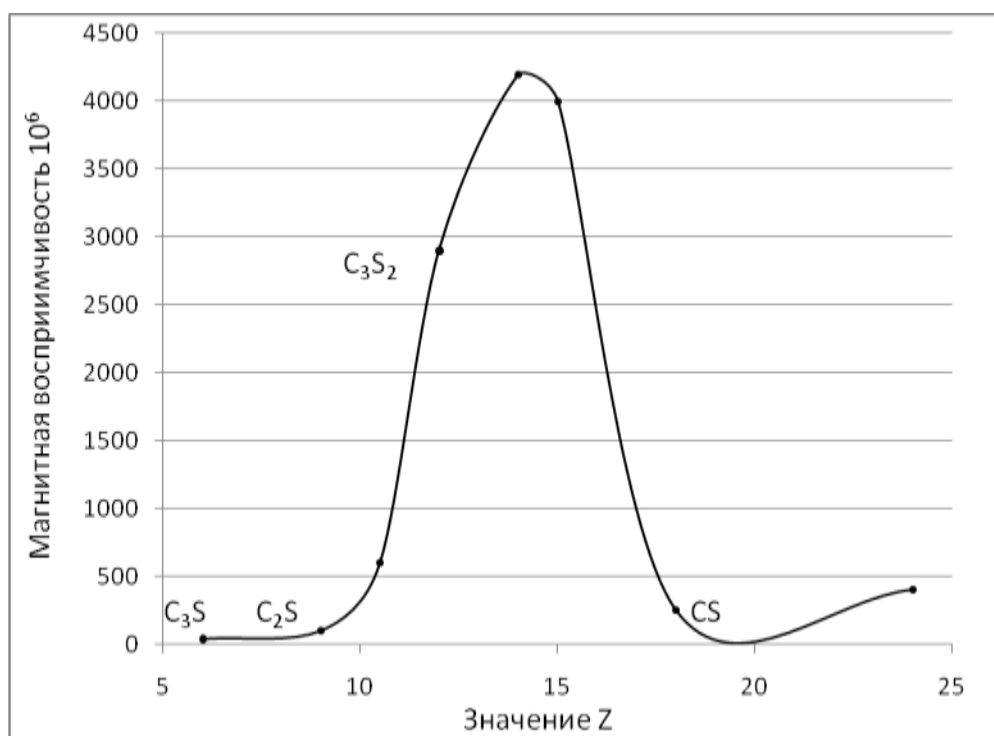


Рис. 2.3.17 - Зависимость величины удельной магнитной восприимчивости  $Fe_2O_3$  в пробах силикатов кальция от содержания в составе продуктов обжига  $SiO_2$

В области составов  $C_3S$  и  $C_2S$  удельная магнитная восприимчивость обожженных проб соизмерима с аналогичной для алюмоферритов кальция в составе ПЦК. Для составов, менее основных, чем  $C_2S$ , практически до состава  $CS$ , величина удельной магнитной восприимчивости спеков значительно превышает указанный параметр. Из рисунка видно, что максимуму эффекта соответствует вполне конкретное («оптимальное») соотношение между оксидами кальция, кремния и железа. При отклонении в ту или иную сторону от «оптимального» соотношения по содержанию  $SiO_2$  величина эффекта уменьшается.

Подобная ситуация возможна и на завершающих стадиях обжига ПЦК, например, при формировании кристаллов алита и белита в «двориках» кристаллизации минералов из клинкерного расплава в присутствии ионов железа. Приведенное предположение может объяснить наблюдаемое изменение величины  $k$  на конечных этапах обжига, а также и его дифференциацию в зависимости от концентрации железа в алюмоферрите. Кроме того, данная ситуация может затрагивать и наличие максимума на кривых удельных

магнитных восприимчивостей, характеризующих формирование алюмоферритных фаз клинкера, приведенных в разделе 2.3.4.

Дополнительные исследования процессов, которые приводят к возрастанию величины параметра  $k$  на завершающей стадии обжига, представляют самостоятельный интерес и способны содействовать расширению представлений о механизмах кристаллизации силикатных, алюминатных и алюмоферритных фаз ПЦК на конечных этапах его обжига.

### 2.3.8 Резюме

Результаты, изложенные в настоящем разделе, позволяют сделать заключение: применение методов магнетохимического анализа, по отношению существующих, расширяет возможности исследования процессов, связанных с формированием цементных материалов.

Применение методов магнетохимии позволило:

- контролировать в промежуточных продуктах обжига динамику и кинетику процессов образования железосодержащих фаз ПЦК (п. п. 2.3.1 – 2.3.3);
- определить различие формирования алюмоферритов кальция в отсутствии сторонних фаз и в составе клинкера (п.п. 2.3.4 – 2.3.6);
- предложить механизм последовательного диамагнитного разбавления алюмоферритов кальция через образование промежуточного монокальциевого феррита (п. 2.3.4);
- объяснить причины несоответствия проектируемого  $C_4AF$  составу алюмоферритной фазы промышленного ПЦК наличием алюминатного стехиометрического «прессинга» и показать, что существует ограничение обозначенного «прессинга» (п. 2.3.5);
- получить дополнительную информацию об условиях формирования силикатных фаз ПЦК (п. 2.3.6).



## Раздел. 2.4

### ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

#### 2.4.1 Методика определения стехиометрического состава алюмоферритной фазы клинкера и расчета его уточненного минералогического состава

Методика включает в себя следующие этапы.

1. Отбор и подготовка проб для анализа:

- отбирают представительную пробу клинкерных гранул;
- измельчают клинкер в фарфоровой мельнице с уралитовыми шарами;
- отбирают пробу измельченного клинкера в количестве, необходимом для химического и магнетохимического анализа. В случае использования при помоле оборудования с ферромагнитными рабочими телами осуществляют термообработку отобранных проб при 1400 К в течение не менее одного часа.

2. Проведение анализа:

- определяют химический состав пробы согласно существующим методикам для клинкера и цемента;
- проводят измерение магнитной восприимчивости на магнетометре при различных величинах напряженности магнитного поля;
- вычисляют величину экстраполяционного значения удельной магнитной восприимчивости в координатах  $[\chi, (\text{H})^{-1}]$ , согласно уравнения (15);
- устанавливают величину поправки удельной магнитной восприимчивости для значения глиноземного модуля ( $p$ ) анализируемой пробы, используя график  $\Delta\chi = f(p)$ , (рис. 2.3.13);
- определяют стехиометрическое соотношение  $n = x/y$  для алюмоферритной фазы клинкера, используя значение удельной магнитной восприимчивости и поправку, согласно графику зависимости  $\chi = f(x/y)$ , приведенному на рисунке 2.2.10;

– по величине  $n = x/y$  рассчитывают стехиометрические коэффициенты (x) и (y) для А и F алюмоферрита  $C_6A_xF_y$ , согласно уравнениям:

$$x = 3n/(n + 1), \quad y = 3/(n + 1). \quad (18).$$

### 3. Расчет уточненного минералогического состава ПЦК:

– определяют молекулярную массу алюмоферритной фазы (м.м.), исходя из установленных стехиометрических коэффициентов (x) и (y), а именно:

$$\text{м.м. (алюмоферрит. фазы)} = 6(\text{м.м. CaO}) + x(\text{м.м. Al}_2\text{O}_3) + y(\text{м.м. Fe}_2\text{O}_3),$$

$$\text{либо м.м. (алюмоферрит. фазы)} = 336 + x \cdot 102 + y \cdot 160; \quad (19)$$

– рассчитывают количество алюмоферритной фазы,  $C_3A$ ,  $C_2S$ ,  $C_3S$  в анализируемой пробе согласно данным ее химического состава по известному методу В.А. Кинда. При определении содержания самого алюмоферрита, а также оксидов алюминия и кальция, необходимых для его формирования, используют значения молярной массы и коэффициентов (x) и (y) алюмоферрита установленной стехиометрии вместо аналогичных для  $C_4AF$ .

Примечание:

Характер зависимости  $\Delta\chi = f(p)$  может меняться от наличия в составе сырьевых компонентов легирующих примесей. Поэтому для более корректного определения величины  $\Delta\chi$  желательно установить ее в рамках компонентов конкретных сырьевых месторождений, хотя, скорее всего, изменения при этом вряд ли могут быть значимыми.

## 2.4.2 Стехиометрия алюмоферритных фаз промышленных клинкеров

Для анализа были отобраны пробы клинкера некоторых цементных заводов, отличающихся, как способом подготовки сырья, так и внешними параметрами клинкерных гранул.

На рисунке 2.4.1 приведены значения эффективных магнитных восприимчивостей проб в координатах  $[\chi, (H)^{-1}]$ . Существующая зависимость не

сильно отличается от аналогичной для алюмоферритов различной стехиометрии, синтезированных в составе клинкерного конгломерата.

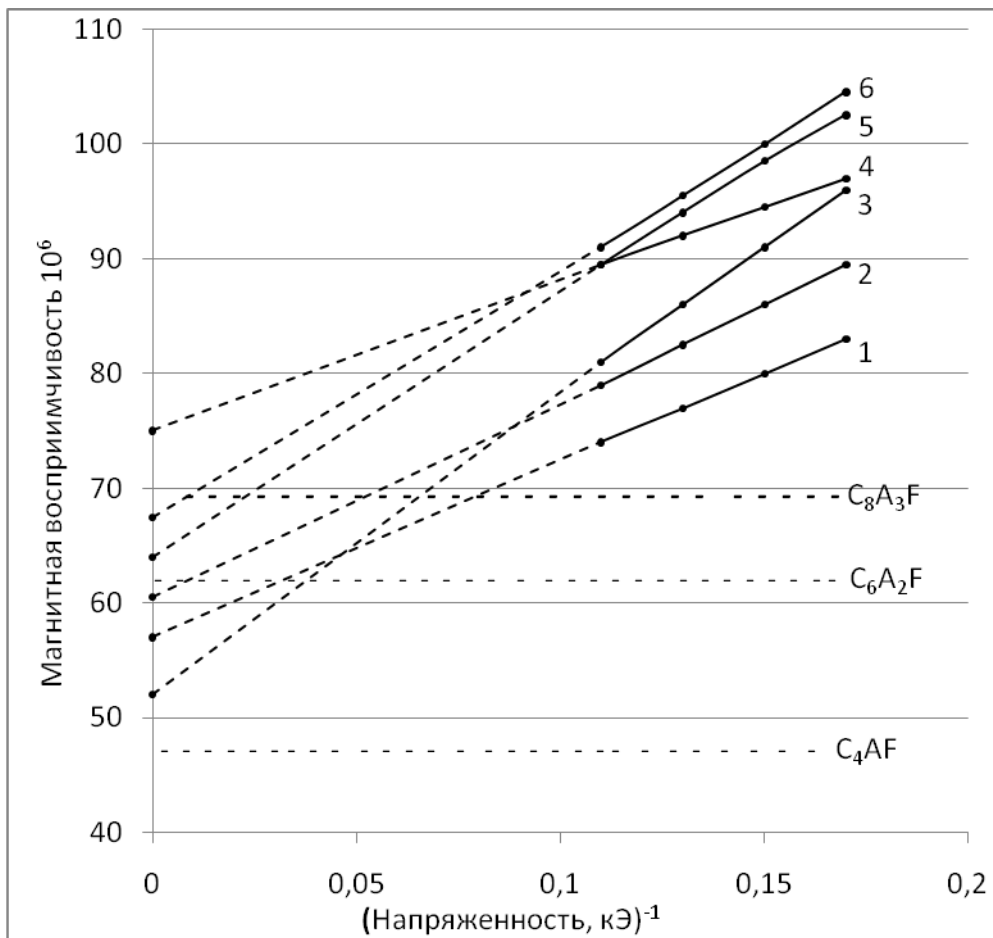


Рис. 2.4.1 - Изменение магнитной восприимчивости для проб клинкеров различных цементных заводов в зависимости от величины  $(H)^{-1}$

Нумерация кривых на рис. 2.4.1 соответствует продукции:

1 – Цементного Навои, 2 – Брянского, 3 – Себряковского, 4 – Щуровского 5 – Каменец-Подольского, 6 – Старооскольского цементных заводов.

С учетом установленных ранее поправок (разд. 2.3.4, рис. 2.3.13), величины  $\chi$  для промышленных клинкеров различных заводов находятся в интервале значений, характерном для составов, расположенных между  $C_4AF$  и  $C_6AF_2$ . Проба № 4 имеет свои особенности, которые связаны с минералогическим составом клинкера для белого цемента.

### **2.4.3 Определение минералогического состава клинкера в портландцементе**

Трудности магнетохимического определения состава алюмоферритов в промышленных цементах зависят, как минимум, от двух факторов. Первый – связан с ферромагнитным загрязнением цемента за счет присадки в них продуктов абразивного износа материала помольного оборудования. Второй – с наличием в составе цемента таких техногенных продуктов, как шлаков металлургического производства и зол тепловых станций. Указанные материалы несут с собой достаточное количество магнитоконцентрированных присадок, которые экранируют магнитные свойства алюмоферритных фаз портландцемента.

Ранее было отмечено, что в процессе лабораторного обжига промышленных сырьевых смесей, загрязненных продуктами абразивного износа, происходило окисление и усвоение ферромагнитных присадок еще на ранних стадиях обжига. Данное обстоятельство позволило предположить, что возможно снять экранирующее влияние магнитных загрязнений для бездобавочных промышленных цемента путем их термообработки перед магнетохимическим анализом.

Для исследования были отобраны пробы четырех среднесуточных бездобавочных цемента, выпускаемых для производства шифера (ПЦ500-Д0).

Цементы подвергли динамическому обжигу до 1450 К. Каждую из проб готовили в виде необходимого количества прессованных таблеток, которые извлекали из печи по мере достижения контрольных температур и охлаждали перед магнетохимическим анализом.

На рисунке 2.4.2 показано изменение магнитных свойств цемента по мере их термообработки. Как видно, по величинам исходных магнитных параметров они отличаются друг от друга более чем в полтора раза. Стабильность условий помола, а также вещественного состава цемента позволяет отнести указанную разницу к исходному состоянию измельчаемого материала (практически 95 % клинкера), т.е. к различию его абразивных свойств, которые зависят, в свою очередь, от степени бездефектности его

минералов, определяемой условиями обжига и кинетикой минералообразования.

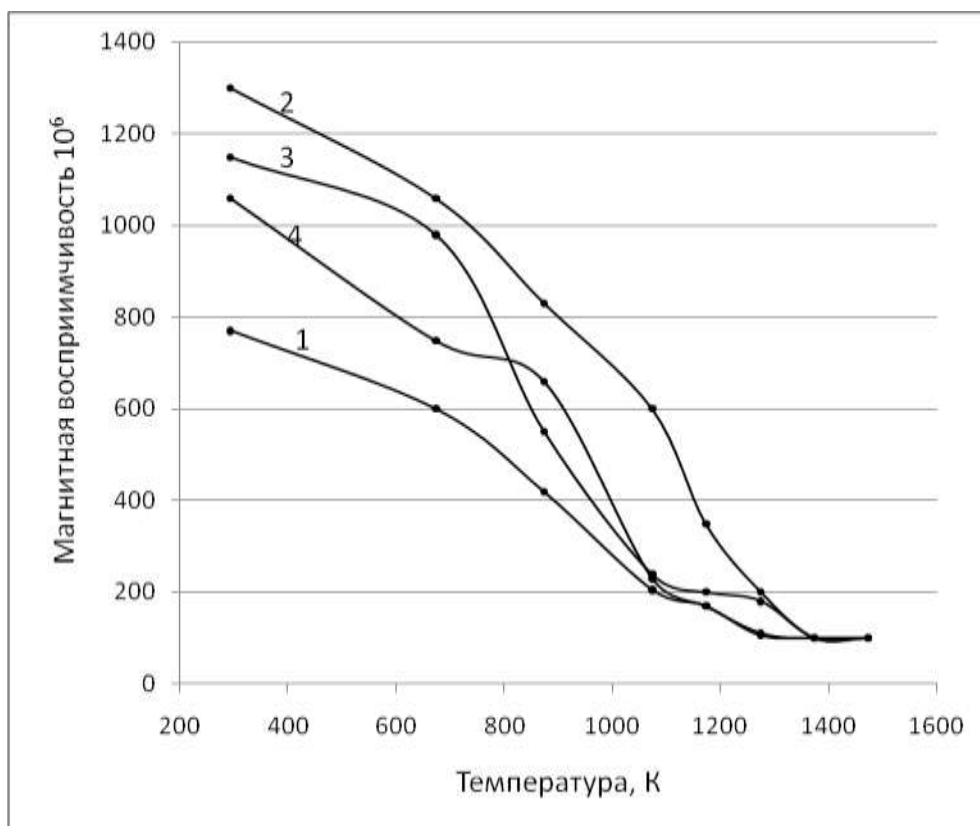


Рис. 2.4.2 - Изменение значений эффективной магнитной восприимчивости бездобавочных цементов по мере их дополнительной термообработки

Различия в динамике изменений эффективной магнитной восприимчивости при термообработке проб могут служить индивидуальным признаком исследуемых цементов. Начиная с температуры 1350 К значения магнитных параметров для всех проб приблизились к аналогичным для чистых клинкеров. Данное обстоятельство позволило осуществить магнетохимические исследования алюмоферритной составляющей непосредственно в составе отобранных цементов.

Зависимость удельных магнитных восприимчивостей от величин, обратных напряженности магнитных полей, при которых осуществляли магнетохимические измерения термообработанных проб цемента, практически ничем не отличалась от аналогичной для клинкера (рис. 2.4.3).

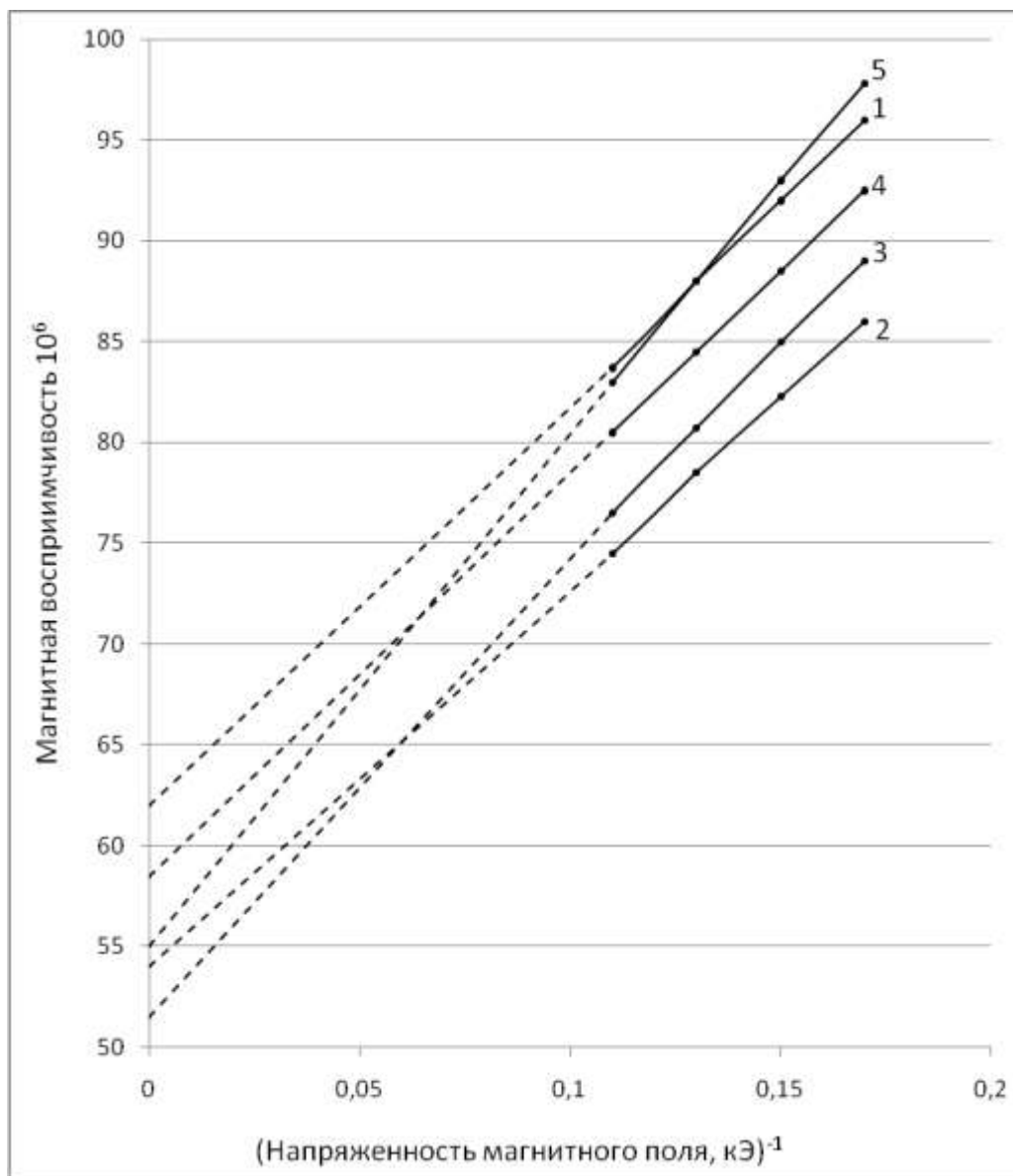


Рис. 2.4.3 - Зависимость магнитной восприимчивости бездобавочных цемента от изменения величины  $(H)^{-1}$   
 прямая 5 соответствует пробе чистого клинкера

Экстраполяционные значения удельной магнитной восприимчивости для анализируемых материалов составили:

- 1)  $62 \cdot 10^{-6}$ ;      2)  $54 \cdot 10^{-6}$ ;      3)  $52 \cdot 10^{-6}$ ;  
4)  $58 \cdot 10^{-6}$ ;      5)  $55 \cdot 10^{-6}$ .

Как видно, все алюмоферритные фазы исследуемых цементов и клинкера расположены в области составов от  $C_4AF$  до  $C_6A_2F$ .

По данным заводской лаборатории химический состав для всех цементов был практически одинаковый:



При этом расчетный минералогический состав имел следующие значения:



Используя методические рекомендации, согласно раздела 2.4.1, была рассчитана стехиометрия алюмоферритных фаз и уточненный минералогический состав исследуемых цементов. Результаты представлены в табл. 2.4.1.

Таблица 2.4.1 - Минералогические характеристики промышленных цементов

№	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	% – $C_6A_xF_y$	x/y
1	60,8	19,4	2,4	$17,3 - C_6A_{1,75}F_{1,25}$	1,40
2	60,0	20,0	5,0	$15,0 - C_6A_{1,50}F_{1,50}$	1,00
3	57,4	22,8	6,4	$14,2 - C_6A_{1,42}F_{1,58}$	0,90
4	60,3	19,7	3,1	$16,9 - C_6A_{1,70}F_{1,30}$	1,30
5	60,6	20,2	4,8	$14,8 - C_6A_{1,57}F_{1,43}$	1,10

Наглядно видно, что в исследуемых пробах имеется отклонение содержания алюмоферритных и алюминатных фаз от их проектного значения, что может служить причиной непредсказуемости потребительских свойств цементов, например, при их взаимодействии с пластификаторами. Данное заключение следует из того, что в начальные сроки гидратации цементов на образование этtringита, связанного с содержанием в их составе алюминатных фаз, затрачивается около 25 % воды затворения, что не может не затрагивать реологических свойств цементных растворов.

Возможно, что при недостаточном количестве алюминатов кальция в портландцементе, роль этtringита, как регулятора сроков схватывания, частично перехватывают гидросульфoалюмоферриты, которые образуются на основе более алюминатных алюмоферритных фаз и гипсового камня. Также вероятен механизм гидратации, при котором происходит разложение высокоалюминатных алюмоферритов кальция с выделением алюминатной составляющей, на основе которой образуются традиционные регуляторы сроков схватывания цементов [11].

Уточнение содержания алюминатов в клинкере позволяет вводить в портландцемент более обоснованное количество гипсового камня.

Снятие экранирующего магнитного влияния в промышленных цементах, содержащих в своем составе золы и шлаки, путем их предварительной термообработки, скорее всего, невозможно. Данное обстоятельство связано со значительным удельным количеством указанных техногенных материалов в составе цементов. Так, например, содержание металлургического доменного шлака в шлакопортландцементе (ШПЦ) может достигать 60 % и более. При дополнительной термообработке эти системы претерпят определенные изменения в своей структуре, но останутся в значимом количестве, и выделить их влияние из интегральных магнитных параметров промышленной продукции представляет собой самостоятельную задачу, которую не проводили в рамках данной работы. Однако, при этом следует ожидать появления достаточного количества специфичных особенностей, которые можно использовать при исследовании ШПЦ.



#### **2.4.4 Анализ состояния структуры минералов клинкерного конгломерата**

При исследовании промышленных цементов была проведена их дошихтовка и термообработка до температуры 1473 К с измерением эффективной магнитной восприимчивости продуктов обжига, рис. 2.4.4. В качестве шихтующего реагента использовали реактив  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  классификации ч. д. а. в количестве 2 %.

Характер картины существенно изменился по отношению аналогичной для недошихтованных исходных проб, рис. 2.4.2. На кривых 3 и 4 (рис. 2.4.4) появились четко выраженные максимумы в области температур 773 и 873 К. На кривых 1 и 2 этих изменений не зафиксировали. Данная особенность может служить дополнительной характеристикой индивидуальности цементов. Появление небольшого экстремума в области от 1173 до 1473 К, вероятно, связано с образованием монокальциевого феррита на основе внесенного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксида кальция, образующегося из гипсового камня портландцемента. Положение и характер данного экстремума индивидуальны для каждого цемента, что также может служить их дополнительной характеристикой по данному признаку.

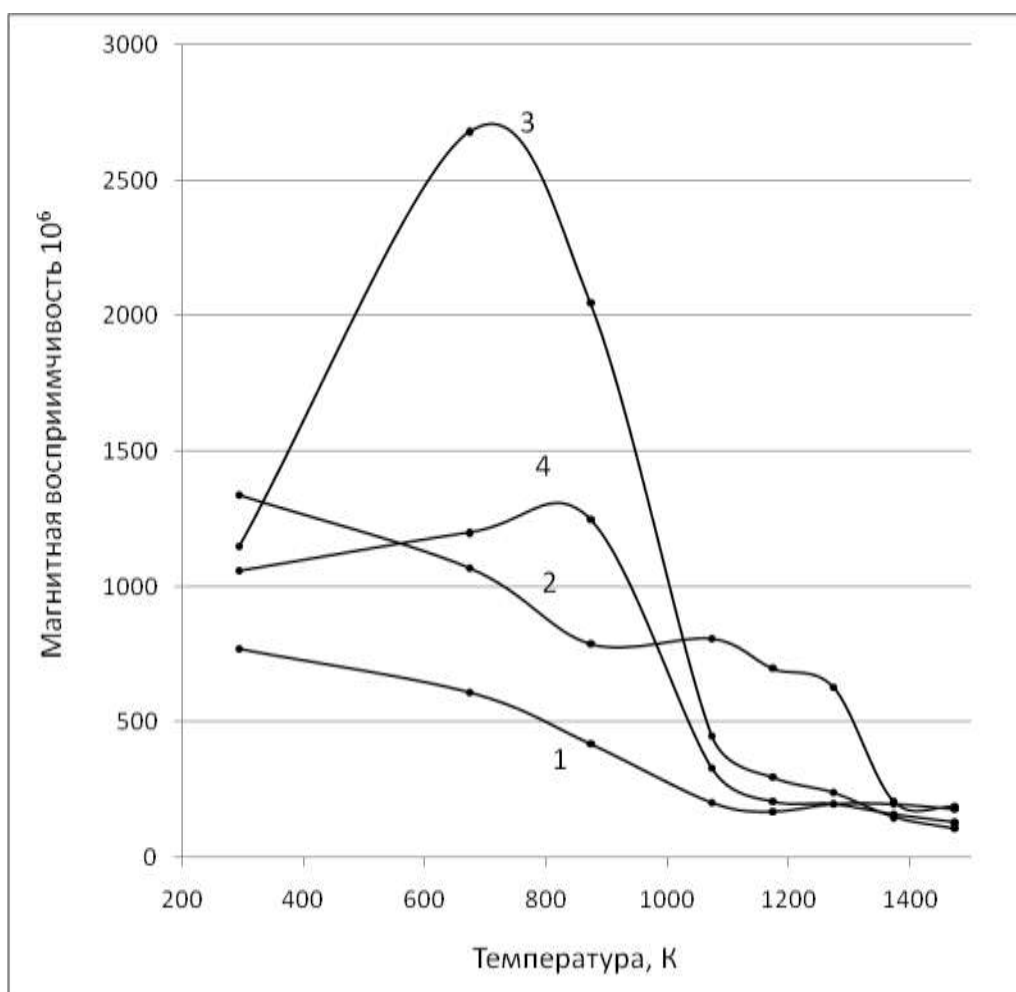


Рис. 2.4.4 - Изменение магнитных параметров проб бездобавочных цементов, дошихтованных  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процессе их последующей термообработки

На рисунке 2.4.5 приведены изменения величины  $\Delta\chi$  – разницы между величинами магнитной восприимчивости для цементов, подвергнувшихся термообработке с дошихтовкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и без дошихтовки.

На данных дифференциальных кривых все процессы обозначились более четко и хорошо видна индивидуальность исследуемых цементов, которые, по данным заводской лаборатории считали одинаковыми, с незначительной разницей в их гидравлической активности.

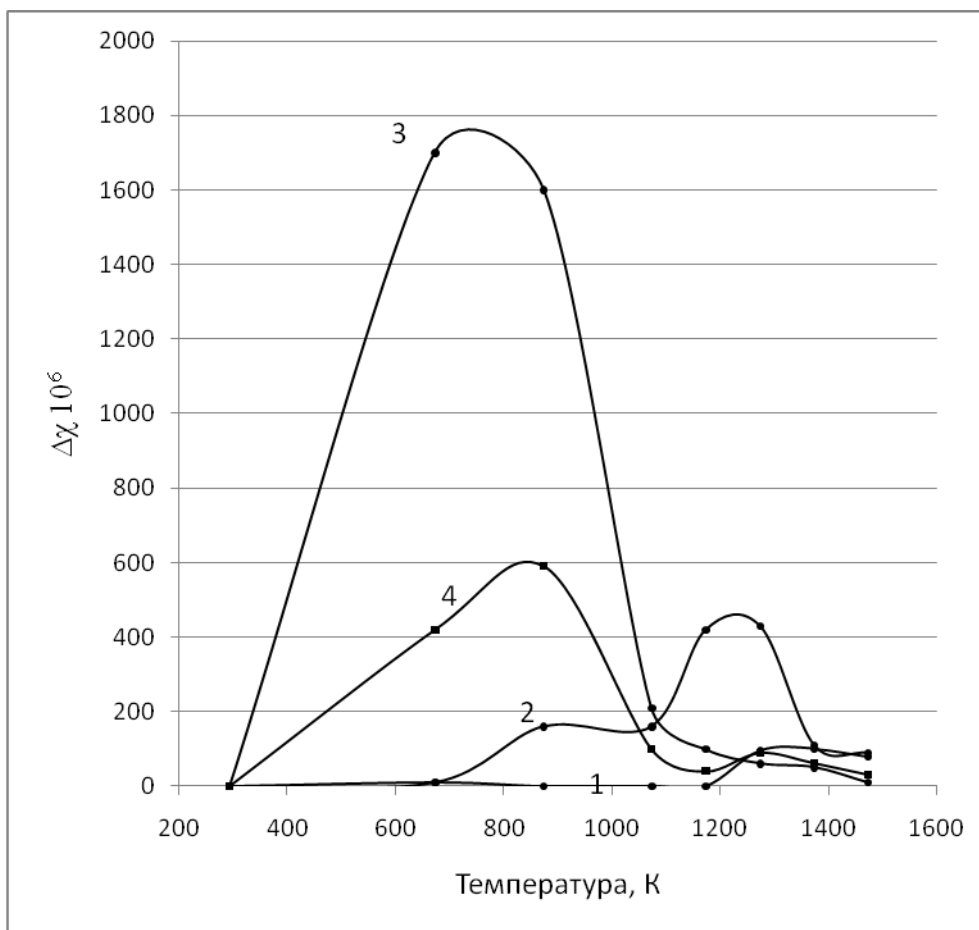


Рис. 2.4.5 - Зависимость величины  $\Delta\chi$  от температуры дополнительной термообработки цемента

Анализируя процессы, которые происходят при дополнительной термообработке цемента, дошихтованных  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 2.4.4), можно предположить, что скорость их протекания контролируется диффузией дошихтованного реагента в матрицу исследуемого материала. Данное обстоятельство можно использовать с целью получения информации о состоянии структуры минералов клинкера. Для исследования указанных процессов была отобрана проба промышленного клинкера, которую разделили по степени грануляции. Одна часть представляла собой крупные хорошо сформированные гранулы, а другая – мелкие, дефектные.

Пробы измельчили в агатовой ступке до одинаковой дисперсности, характерной для ПЦ. После чего провели их дополнительную термообработку, причем размолотые пробы клинкера крупной и мелкой грануляции обжигали,

как с дошихтовкой, так и без нее. В качестве маркеров использовали отдельно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в количестве 2%.

Полученные результаты магнетохимических измерений для всех проб имеют достаточно непростой характер (рис. 2.4.6.)

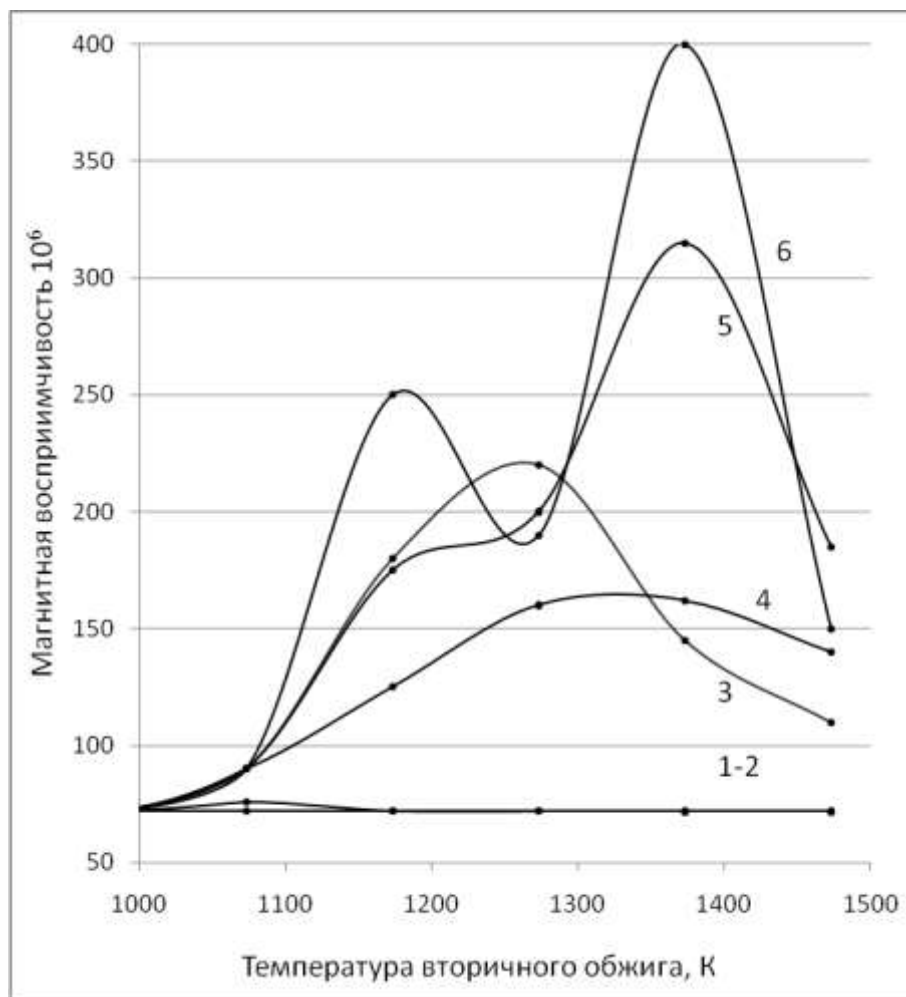


Рис. 2.4.6 - Изменение магнитной восприимчивости проб клинкера различной грануляции в процессе их последующей термообработки  
кривые 1, 2 – исходные клинкеры; 3, 4 – дошихтованные  $\text{SiO}_2$ ;  
5, 6 – дошихтованные  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Четные номера отвечают крупной грануляции клинкера, нечетные – мелкой

В исходных пробах клинкера при их термообработке никаких изменений не обнаружено (кривые 1 – 2). Клинкеры, дошихтованные  $\text{SiO}_2$ , показали изменения своих магнитных свойств, причем для клинкеров различной грануляции эти изменения различны по интенсивности и положению максимума. Для измельченных проб клинкера мелкой грануляции процессы

начинались при более низких температурах и проходили более интенсивно, чем для крупной. Для клинкера, дошихтованного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , кривые показывают более сложный характер происходящих при этом процессов, однако, дифференциация поведения клинкера крупной и мелкой грануляции остается без изменения. Положение вторых пиков на кривых 5 и 6 соответствует температурному интервалу образования монокальциевого феррита, однако, их интенсивность ( $\chi = 400 \cdot 10^{-6}$ ) нельзя объяснить магнитными свойствами ионов железа в структуре CF, так как монокальциевый феррит имеет удельную магнитную восприимчивость в два раза ниже.

В данном случае уместно вернуться к магнитной диаграмме, представленной в разделе 2.3.6 на рис. 2.3.17. Величина магнитного эффекта в области существования ранкинита может отвечать за величину магнитной восприимчивости, как первого, так и второго пика на кривой 6 рис. 2.4.6, что также относится и к значениям магнитной восприимчивости проб, дошихтованных  $\text{SiO}_2$ .

Для последующего анализа диффузии дошихтованного реагента в матрицу исследуемого материала были подготовлены дополнительные пробы. Одну часть измельченной пробы клинкера нагревали до 1723 К и сразу извлекали из печи. Для другой части, оставшейся в печи, осуществляли плавное снижение ее температуры от 1723 до 1553 К в течение двух часов и от 1553 до 1073 К за один час. Подготовленные таким образом материалы дошихтовывали 2 %  $\text{SiO}_2$  и снова термообработали.

Результаты магнитных измерений проб после их заключительной термообработки приведены на рисунке 2.4.7.

Общий характер изменения магнитных свойств клинкера, дошихтованного  $\text{SiO}_2$ , практически не изменился, однако, по положению пиков видно, что течение процессов, происходящих при диффузии кремния, однозначно находится под влиянием состояния минералов клинкера.

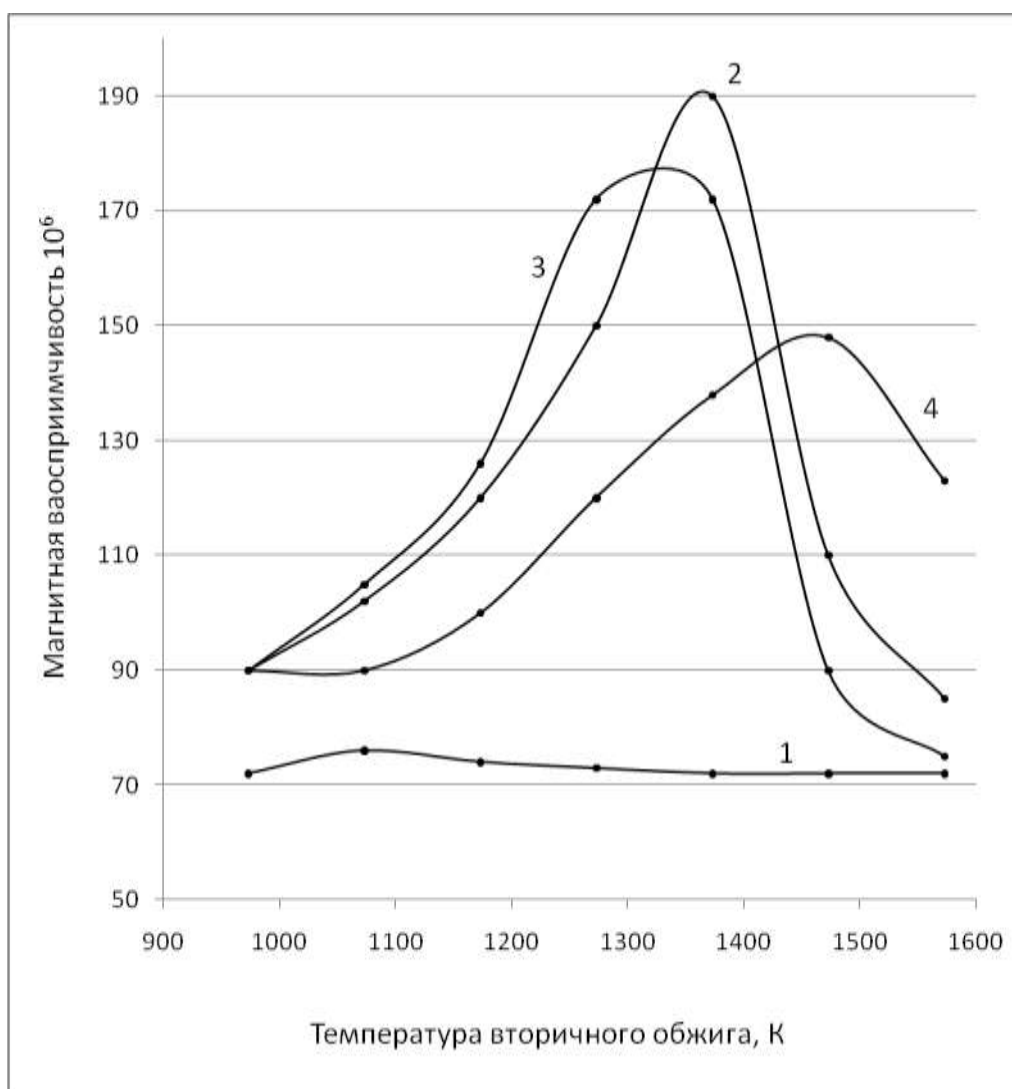


Рис. 2.4.7 - Изменения магнитных параметров клинкеров различных режимов термообработки в зависимости от температуры их последующего обжига с дошихтовкой  $\text{SiO}_2$  кривая 1 – исходный клинкер без дошихтовки и предварительной термообработки; кривые 2, 3, 4 – дошихтованные клинкеры: 2 – без предварительной термообработки; 3 – предварительно термообработанные с резким охлаждением, 4 – с медленным охлаждением

Были подготовлены и исследованы еще одни образцы. Исходный клинкер растирали в агатовой ступке до дисперсности, характерной для ПЦ. Часть материала отбирали для проведения эксперимента – проба № 1, а остальное количество дотирали в течение 5 минут и снова отбирали часть материала – проба № 2, оставшийся клинкер дополнительно растирали еще 20 минут – проба № 3. После чего все пробы дошихтовывали  $\text{SiO}_2$  и осуществляли их термообработку.

Результаты магнетохимических измерений после дополнительной термообработки всех проб приведены на рисунке 2.4.8.

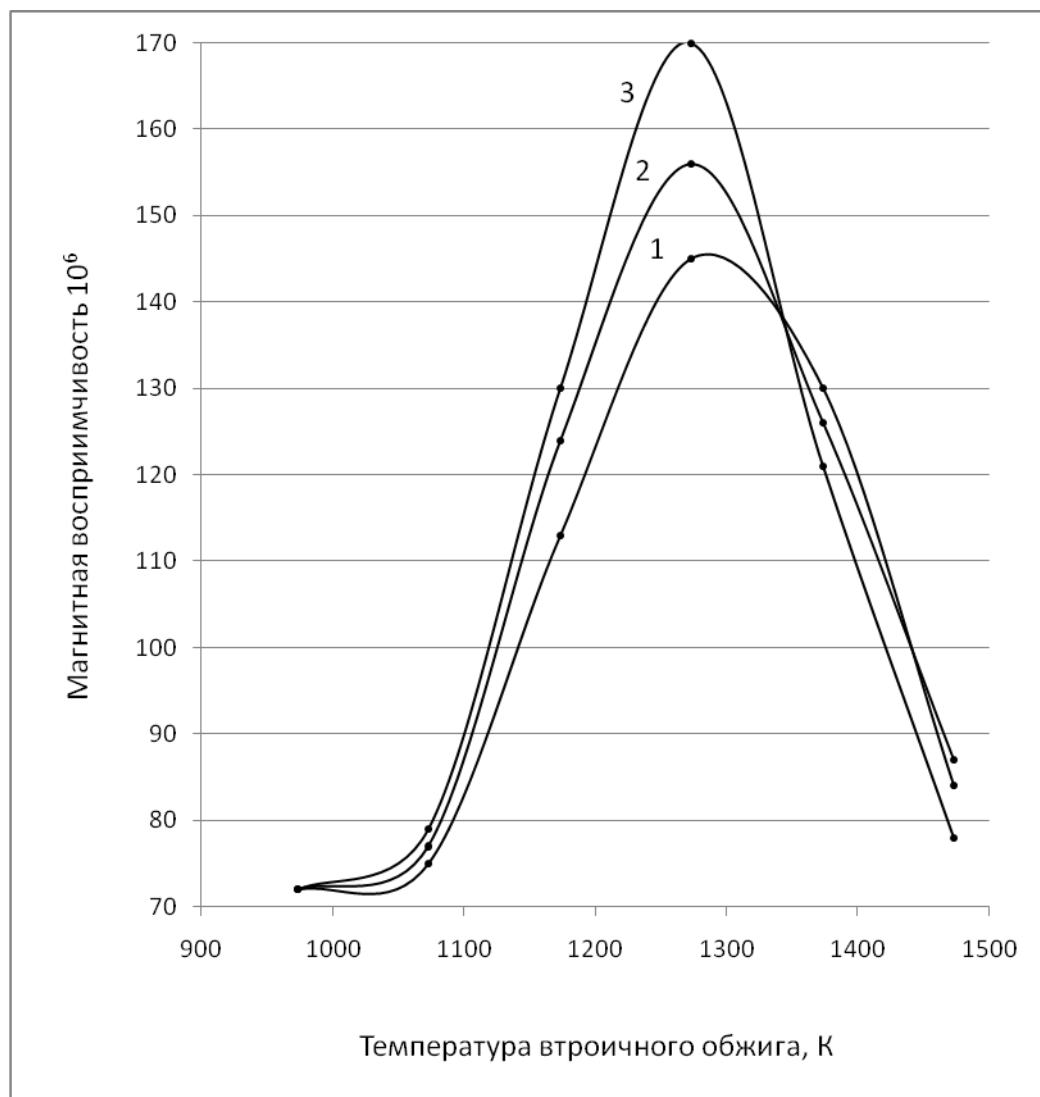


Рис 2.4.8 - Зависимость магнитных параметров проб клинкера различной степени дисперсности, дошихтованных  $\text{SiO}_2$ , от температуры их последующей термообработки  
кривая 1 соответствует первой степени измельчения;  
2 – второй степени и 3 – третьей степени

Как видно, при уменьшении длины диффузионного пути в исследуемых пробах путем уменьшения размеров частиц материала, положение максимумов на кривых магнитной восприимчивости сдвигается в область более низких температур, а значения их величин возрастают.

Проведенный анализ показал, что данный способ можно использовать для измерения кинетических характеристик процессов, контролируемых диффузией дошихтованного маркера в клинкерную матрицу. Для подтверждения данного вывода дошихтованные  $\text{SiO}_2$  пробы клинкера первой и третьей степени дисперсности помещали в печь, предварительно нагретую до температуры 1123 К, и в последующем извлекали для магнетохимического анализа по мере их экспозиции.

Кинетические кривые процесса диффузии кремния в матрицу исследуемых материалов при температуре 1123К имеют классическую форму рис. 2.4.9.

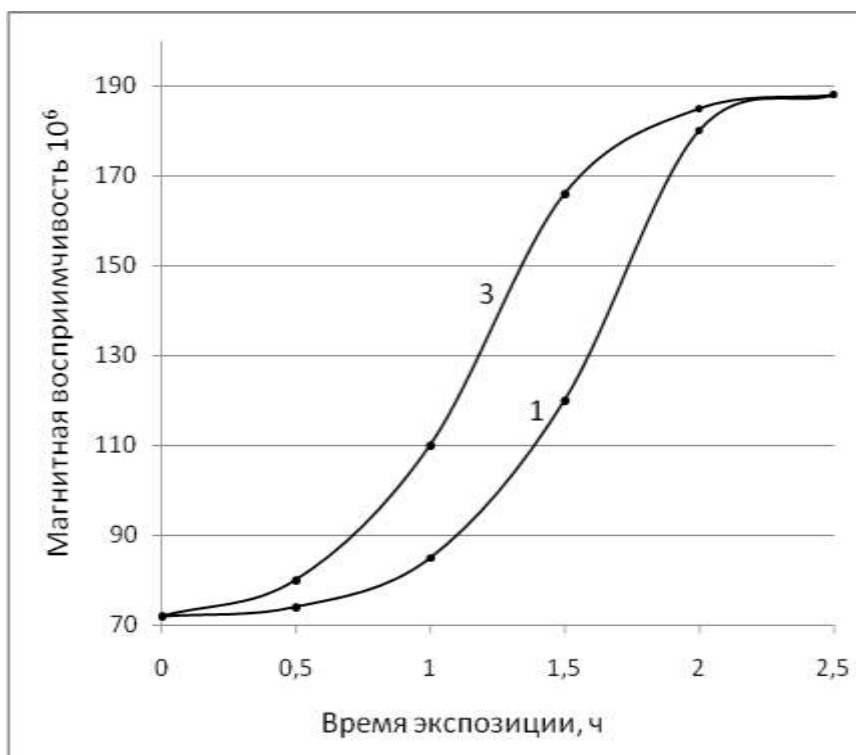


Рис 2.4.9 - Изменение магнитной восприимчивости проб клинкера, дошихтованных  $\text{SiO}_2$ , в процессе их экспозиции в печи при температуре 1123 К

кривая 1 – первая степень измельчения; кривая 3 – третья степень

По результатам данных экспериментальных кривых можно определить константы скорости реакций, лимитируемых диффузией ионов кремния в клинкерный материал, а также, проводя эксперименты при различных температурах, рассчитать энергию активации наблюдаемых процессов.



Температуру обжига и время экспозиции следует выбирать в зависимости от конкретики решаемых задач.

Дополнительно следует отметить, что применение магнетохимического анализа позволяет проводить подобные определения кинетических параметров и для других процессов, таких как: образование монокальциевого и двухкальциевого ферритов, а также алюмоферритов кальция, выбрав температурные интервалы протекания соответствующих реакций в цементных сырьевых смесях. Данный методологический подход может быть полезен, например, при исследовании реакционной способности цементных сырьевых материалов и при изучении влияния каталитических или легирующих добавок на кинетику процессов минералообразования при обжиге ПЦК.

Особенно необходимо отметить появившуюся возможность определения состояния структуры минералов клинкерного конгломерата и выпускаемого цемента по признаку их диффузионного состояния, которое может характеризовать дефектность их структуры, кинетику минералообразования, имевшую место при обжиге клинкера, его способность к диспергации, а также потенциальную гидравлическую активность. Данные выводы определяются основными положениями химической кинетики и общими принципами физики твердого тела, устанавливающими взаимосвязь между скоростью образования материалов, степенью дефектности их формирующейся структуры и активностью в последующих процессах, [63 – 65].

#### **2.4.5 Определение завершенности обжига портландцементного клинкера**

Завершенность как химических, так и структурных превращений клинкера в существующей практике цементных заводов определяют по следующим критериям:

- содержанию неусвоенного оксида кальция и отличию химического состава конечного продукта от аналогичного для исходной сырьевой смеси;
- размеру и габитусу минералов, количественному соотношению между алитом, белитом и промежуточным веществом, коэффициентами их

светопреломления, характеру кристаллизации, которые определяют петрографическими методами;

- рентгеноструктурным параметрам анализируемого продукта и количественному рентгенофазовому анализу, например, с использованием внутренних стандартных эталонов;

- весу литра клинкера, характеризующему пористость и грануляцию клинкерного конгломерата;

- гидравлической активности клинкера, определяемой стандартными физико-механическими методами.

Дополнительно можно прогнозировать происходящее в печи, контролируя визуально положение светового излучения зоны экзотермических процессов и измеряя температуру корпуса печи.

В настоящей работе показано, что магнитная восприимчивость – структурно чувствительный параметр по отношению к стехиометрии алюмоферритных фаз и процессам, происходящим при их формировании. Можно предположить, что селективные методы магнетохимии также будут достаточно информативными в случае определения завершенности процессов клинкерообразования на заключительных стадиях обжига. В связи с этим была разработана методика, которая заключалась в лабораторном дожиге промышленных клинкеров при температуре их спекания с одновременным анализом изменения удельной магнитной восприимчивости проб, извлекаемых из печи по мере их экспозиции. При этом предполагали, что по полученным результатам можно будет судить о структурных изменениях в алюмоферритных фазах анализируемых клинкеров по изменению их магнитной восприимчивости относительно исходных проб.

Для исследования отбирали клинкеры с определенным внешним отличием. Так, например, в продукции Себряковского цементного завода иногда присутствовал клинкер с так называемой коричневой сердцевиной. Причем оболочка имеет обычный цвет и несколько отделяется от сердцевины в виде скорлупы. Для анализа скорлупу и сердцевину измельчали отдельно. Клинкер сухого способа приготовления сырьевой смеси цементного завода Навои был представлен мелкой грануляцией типа «рисовых зерен» с

присутствием пылевидных фракций. Пробы гранул и пылевидных фракций отбирали отдельно. Клинкер Балаклеевского цементно-шиферного комбината и Каменец-Подольского цементного завода характеризовался внешне нормальной классической грануляцией.

Все пробы клинкера перед термообработкой измельчали в агатовой ступке.

Дожиг клинкеров осуществляли в предварительно нагретой до 1723 К силитовой печи. Время общей экспозиции достигало около 4 часов. Каждую из проб готовили в виде необходимого количества прессованных таблеток, которые последовательно извлекали из печи по мере их обжига и охлаждали перед магнетохимическим анализом.

Зависимость изменения величин удельной магнитной восприимчивости промышленных клинкеров от времени их экспозиции в лабораторной печи при 1723К принципиально разная для всех проб (рис. 2.4.10).

Исходя из величин исходных значений удельной магнитной восприимчивости анализируемых проб, видно, что алюмоферритные фазы всех исследуемых материалов более разбавлены алюминатами, чем  $C_4AF$ , и по своей стехиометрии расположены между составами  $C_4AF$  и  $C_8A_3F$ .

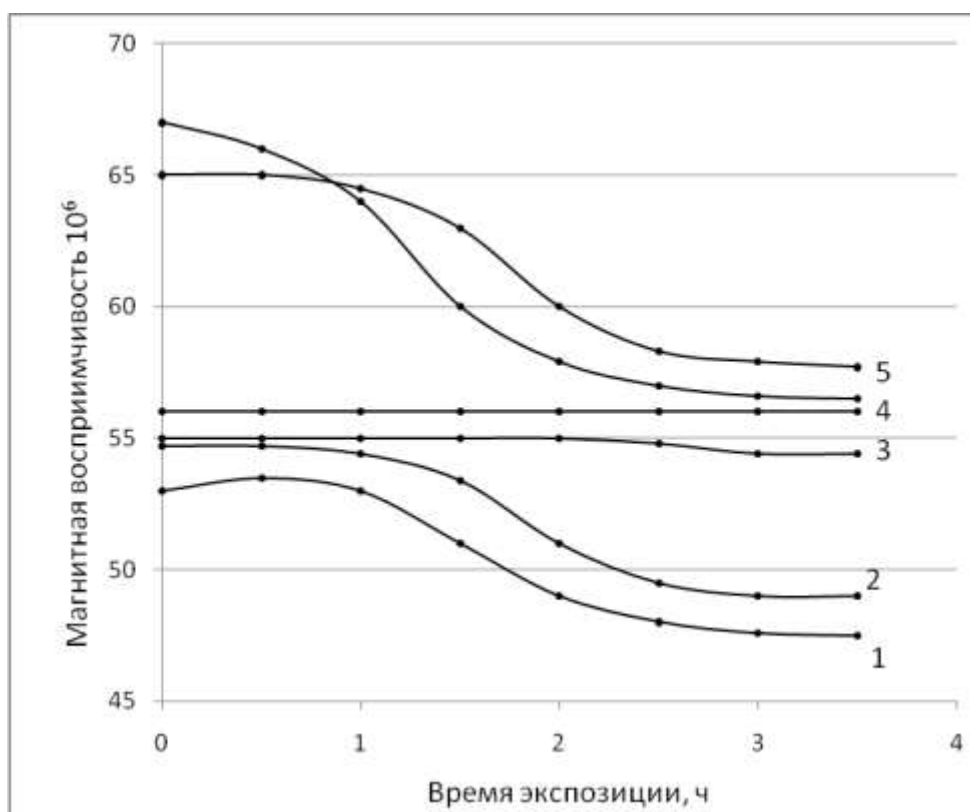


Рис. 2.4.10 - Изменение удельной магнитной восприимчивости промышленных клинкеров различных заводов по мере их дожига  
 нумерация кривых соответствует продукции:  
 1 – Балаклейского цементно-шиферного комбината, 2 – Каменец-Подольского цементного завода, 3, 4 – цементного завода г. Навои (гранулы и пылевидная часть); 5, 6 – Себряковского цементного завода (оболочка и сердцевина клинкерных гранул)

Также видно принципиальное отличие в поведении при дожиге клинкеров, полученных из сырья сухого и мокрого способа приготовления. Так, у продуктов сухого способа не отмечено изменений магнитных свойств их алюмоферритных фаз при дополнительном обжиге. Наблюдалось некоторое уменьшение магнитной восприимчивости клинкерной части пробы после трех часов экспозиции (кривые 3 – 4 на рис. 2.4.10). По результатам анализа продукции данного завода можно сделать вывод о том, что она перед повторным обжигом уже находилась в состоянии «пережога». В данный момент нельзя сделать вывод об общем расходе топлива на ее обжиг, однако, на зону спекания приходился явный переизбыток тепловой энергии. Анализируемый клинкер отличался от остальных характерной мелкой грануляцией, что также могло способствовать его пережогу.

Для клинкеров мокрого способа видно, что все пробы в процессе анализа по составу, состоянию и характеру структурных изменений разные между собой.

Оболочка и сердцевина из клинкера Себряковского завода отличаются степенью завершенности процессов (кривые 5 – 6).

Кривые 1 и 2 практически одинаковые с некоторой начальной особенностью кривой 1.

Сравнения в степени завершенности клинкерообразования определяли по времени начала снижения кривых и их выхода на стабилизацию. Вид кривых позволяет рассчитывать на то, что к ним можно применить алгоритм формальной химической кинетики для определения констант скорости структурного упорядочения и энергии активации упомянутого процесса.

Сопоставление завершенности обжига, скорее всего, следует проводить в динамике производства клинкера на конкретных заводах, что может быть использовано для вывода печей на их рациональный режим с позиции получения необходимых свойств клинкерного конгломерата для производства портландцемента с оптимальными строительно-техническими свойствами.

#### **2.4.6 Метод магнетохимического сопоставления структурного и химического потенциала различных клинкеров**

Результаты приведенного ниже эксперимента могут послужить началом еще одного перспективного методического направления магнетохимии портландцемента для определения завершенности обжига ПЦК. Была осуществлена термообработка от 300 до 1473 К трех проб измельченного клинкера. Первые две пробы представляли продукцию различных заводов, а третья – их однородную смесь при соотношении 1:1. При термообработке проб в отдельности практического изменения их магнитных свойств не наблюдалось, рисунок 2.4.11 (кривые 1 – 2), что характерно для магнетохимического поведения клинкера в исследуемом диапазоне температур. При обжиге их совокупности отмечено изменение магнитных свойств системы, свидетельствующее о появлении процессов, связанных с различием исходных материалов по отношению друг к другу, рисунок 2.4.11 (кривая 3).

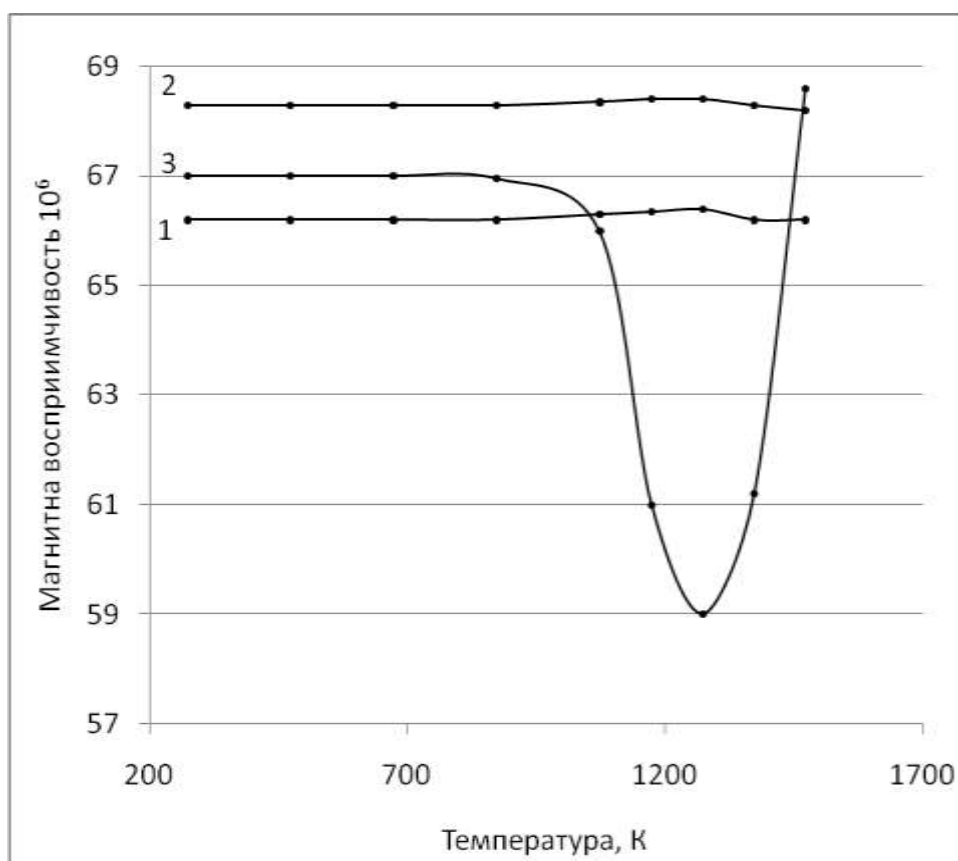


Рис. 2.4.11 - Изменение магнитных параметров клинкерных систем в процессе их термообработки  
кривые 1, 2 исходные клинкеры; 3 – их смесь в соотношении 1:1

Наблюдаемые процессы связаны с наличием градиента химического и структурного потенциала в смеси двух клинкеров, что в свою очередь может определяться индивидуальностью сырьевой базы и печных агрегатов конкретных цементных предприятий. Данный эффект можно использовать для сопоставления продукции различных клинкерообжигательных печей, работающих на одном подготовленном объеме сырья, либо сравнивать свойства клинкера одной печи при текущем изменении ее сырьевого питания.

Возможно, ввести и эталонный клинкер, например, искусственного происхождения, либо в качестве сравнительной пробы могут быть использованы отдельные клинкерные минералы. Применение эталона, синтезированного из реактивов соответствующей классификации, представляет интерес с позиции стабильности его воспроизводимости при стандартизации параметров исходных компонентов и условий обжига. Кроме того, возможно иметь набор эталонов с вариацией их минералогического состава вблизи средне представительных

значений для ПЦК цементных заводов. В этом случае можно осуществлять термообработку нескольких проб анализируемого клинкера в сочетании с различными эталонами, и по параметрам эталона той пробы, которая дает наименьший магнетохимический отклик, судить о минералогическом составе клинкера и завершенности его обжига. Время всего анализа может занять не более часа. Так как сам процесс термического упорядочения двух различных клинкерных систем и время его протекания поддаются количественному контролю, то при проведении данных исследований можно применить к ним алгоритм формальной химической кинетики для определения кинетических параметров и энергии активации процессов взаимодиффузии между исследуемым клинкером и образцом сравнения.

Дополнительно можно отметить, что появляется магнетохимический признак, позволяющий определять последствия многих исходных воздействий, как на состояние сырьевых композиций, так и на условия их обжига. Характер воздействия и диапазон термообработки для анализа следует выбирать в зависимости от конкретики решаемых задач.

#### **2.4.7 Применения магнетохимического анализа для исследования процесса гидратации алюмоферритов кальция в составе портландцемента**

При взаимодействии алюмоферритов кальция с водой образуются гидроалюмоферриты кальция различного состава. На базе алюмоферритной фазы портландцемента в процессе ее гидратации также образуются гидросульфалюмоферриты, а в присутствии хлоридов – гидрохлоралюмоферриты кальция. Гидратные новообразования представляют собой уже другие минералы по отношению исходных алюмоферритов. Следовательно, можно ожидать изменение магнитных параметров гидратирующей системы непосредственно в процессе образования цементного камня по отношению аналогичных для цемента перед его затворением водой. Данный вывод следует из наличия связи между магнитными, структурными и химическими свойствами материалов. В этом случае появляется возможность селективного анализа гидратации алюмоферритной фазы в составе

портландцемента путем осуществления магнетохимического наблюдения за изменением параметров магнитной структуры алюмоферритных подрешеток железосодержащих фаз ПЦК при их переходе в другое кристаллографическое состояние.

Для подтверждения вышеизложенного был проведен следующий эксперимент. Изготовлена проба модельного портландцемента на основе ПЦК и гипсового камня в пропорции 96 и 4 %, соответственно. Помол цемента осуществляли в агатовой ступке до полного его прохода через сито с размерами ячейки 80 мкм. Затворяли пробы с равными водоцементными отношениями ( $B/C = 0,30$ ) для бездобавочного цемента и с добавкой ускорителя гидратации. Процесс смешивания цемента с водой осуществляли без контакта цементной пасты с ферромагнитными материалами.

Пробы цементных паст сразу после перемешивания поместили в герметичные ампулы и осуществляли периодическое измерение их магнитной восприимчивости в течение 15 суток. Время между началом смешивания цемента с водой и первым измерением составило около пяти минут. Параллельно были проведены физико-механические испытания соответствующих проб путем периодического измерения микротвердости цементного камня. Твердение проб осуществляли при 100% влажности в закрытом пространстве с гидрозатвором. Данная методика позволяет оценивать процессы структурирования в цементном камне для небольших образцов при их гидратации в одинаковых условиях. Результаты эксперимента приведены на рисунке 2.4.12.



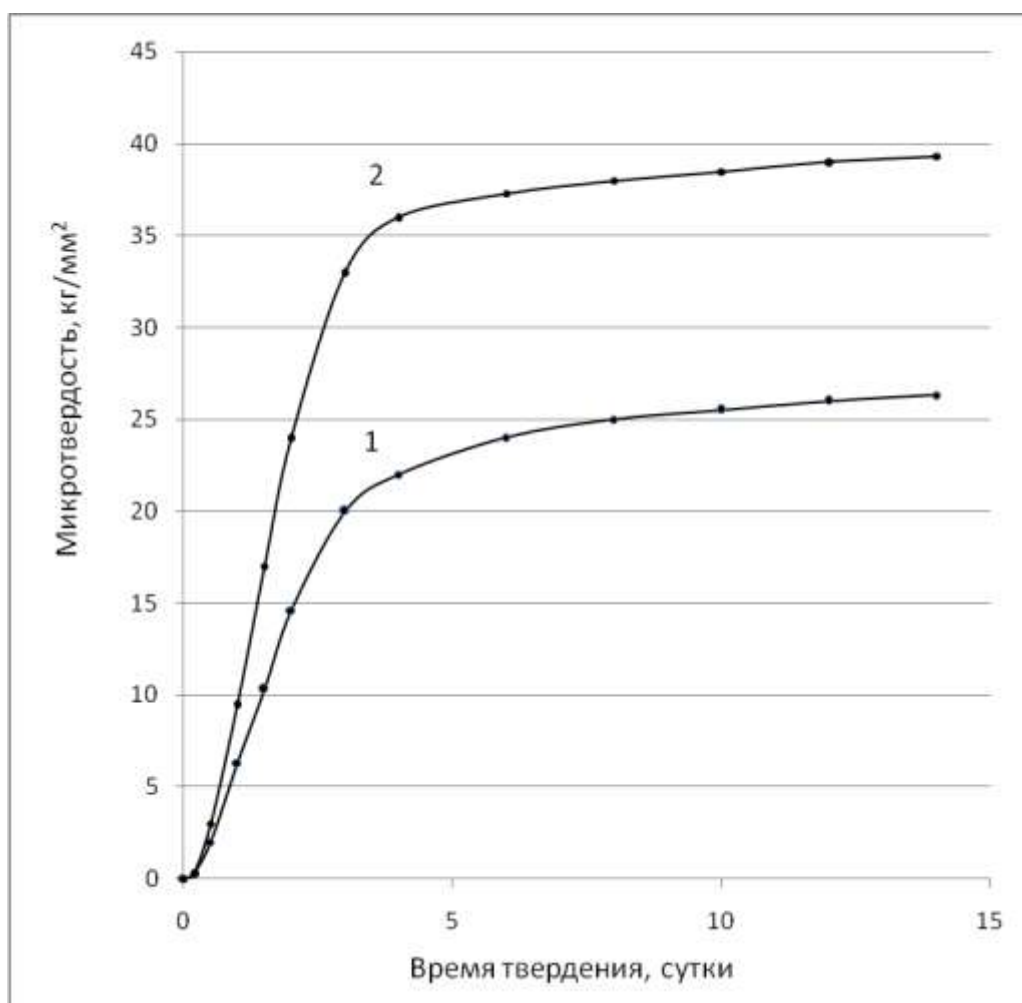


Рис. 2.4.12 - Динамика твердения модельных цементов  
кривая 1 – бездобавочный цемент, 2 – с добавкой ускорителя гидратации

Перед измерением магнитной восприимчивости цементных паст предварительно определили магнитную восприимчивость ПЦ и воды затворения в исходном состоянии. При этом учли реакцию на магнитное поле пустой ампулы-держателя образца. Все магнетохимические измерения осуществляли при напряженности магнитного поля  $H = 1000$  Э.

Анализируя результаты измерений магнитных параметров цементных паст спустя пять минут после начала затворения, было определено, что для магнитной восприимчивости системы “цемент – вода” не выполняется правило аддитивности исходных магнитных параметров с учетом количественного соотношения ее компонентов. Данное обстоятельство свидетельствует, что гидратация алюмоферритной фазы начинается сразу с момента смешивания цемента с водой. Разница между экспериментальными значениями магнитной

восприимчивости исходного цемента после 5 минут его перемешивания с водой и укладки в ампулу составила около 10 % по отношению первоначального значения. В течение последующих двух недель величина магнитной восприимчивости твердеющих образцов в пересчете на содержание цемента дополнительно возросла еще на 11 %, что в сумме составило увеличение на 21 %. Результаты эксперимента приведены на рисунке 2.4.13.

Пробу цементного теста без ускоряющей добавки готовили изначально в двух ампулах, причем, вторую ампулу с исследуемым материалом сразу поместили в водяную баню с температурой около 60 ° С. Спустя 12 часов экспозиции, было отмечено увеличение магнитной восприимчивости гидратирующего цемента на 26 % по отношению его исходного значения. Дополнительное выдерживание анализируемого материала при тех же условиях показало, что дальнейшего увеличения магнитной восприимчивости уже не происходило. Последующие измерения в течение двух недель при естественных условиях также не показали изменений контролируемого параметра для данной пробы.

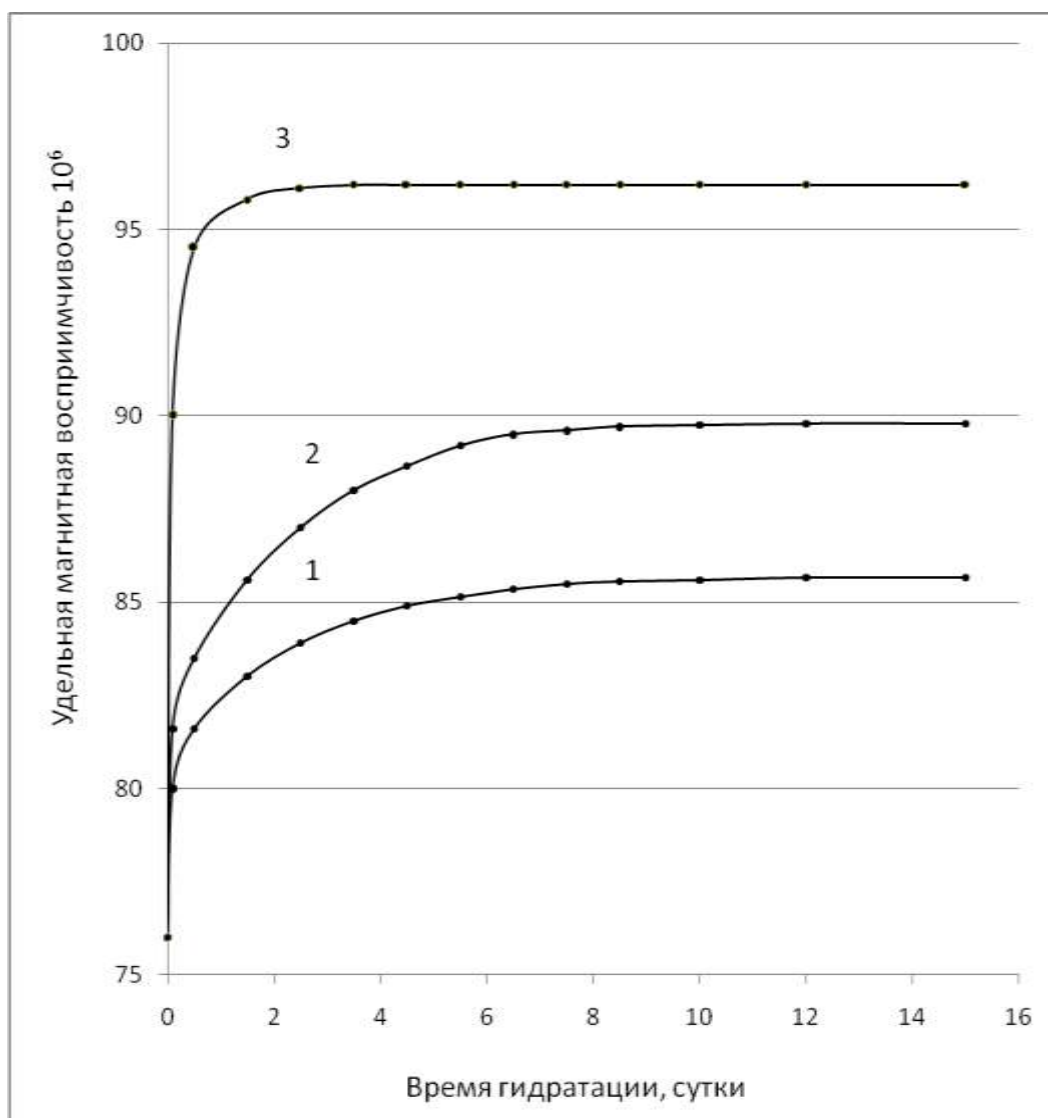


Рис. 2.4.13 - Динамика изменения магнитных параметров алюмоферритной фазы гидратирующей в составе портландцемента  
 кривая 1 – бездобавочный цемент; 2 – с ускоряющей добавкой;  
 3 – бездобавочный цемент, твердеющий при 60 °С

Значение удельной магнитной восприимчивости при нулевом времени твердения ( $76 \cdot 10^{-6}$ ), соответствует магнитной характеристике цемента в его сухом состоянии.

Возрастание магнитной восприимчивости железосодержащей фазы ПЦК в процессе ее гидратации позволяет предполагать, что при этом происходит нарушение баланса результирующего магнитного момента подрешеток алюмоферрита кальция при его переходе в состав гидроалюмоферритов по такому же принципу, как и при диамагнитном разбавлении двухкальциевого феррита в процессе обжига клинкера.

Если принять с определенными допущениями, что 26% прироста магнитной восприимчивости алюмоферритной фазы при температуре гидратации около 60 °С соответствует ее примерному 28 суточному завершению, то изменение на 11 % в течение 5 минут смешивания цемента с водой может соответствовать гидратации около 40 % ее месячного резерва. Такая высокая начальная гидратационная активность алюмоферритов может объясняться «туннельными» либо «эстафетными» моделями их гидратации. Конечно, непосредственный механизм гидратации алюмоферритов еще требует своих исследований.

В завершении, можно отметить, что предлагаемая методика магнетохимического анализа может расширить методологическую базу изучения процессов, происходящих при взаимодействии портландцемента с водой, и дополнить существующие представления о теории его гидратации.

## **Раздел 2.5**

### **ПРИКЛАДНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАГНЕТОХИМИИ**

#### **2.5.1 Степень спекания клинкерного конгломерата и активность цемента на его основе**

В разделе 2.4.3 было отмечено появления ферромагнитного загрязнения цементов после их помола в лабораторной мельнице. Ее степень зависит от абразивных свойств перерабатываемой продукции, времени измельчения, износостойкости и конструктивных особенностей помольного агрегата.

Абразивность клинкерных минералов связана с их микротвердостью, которая определяется как природой этих минералов, так и состоянием дефектности их структуры. Одновременно указанные параметры клинкерных минералов влияют на гидратационную активность цементов. С другой стороны, структурное состояние клинкерных минералов во многом зависит от кинетики клинкерообразования и может нести информацию о том, насколько интенсивно проходили данные процессы.

Рассматриваемое состояние клинкера связано со степенью спекания материала. Его косвенно оценивают на заводах путем измерения насыпной массы клинкера и определения микротвердости его минералов с помощью петрографического анализа.

Исходя из вышеизложенного, следует ожидать появления возможности прогнозировать активность цемента при его изготовлении в стандартных условиях в зависимости от количества присаженного к нему металлического железа. Данный параметр можно использовать для обоснованного выбора условий помола цемента с целью оптимизации энергозатрат на его изготовление.

Известно, что в заводских лабораториях осуществляют периодический контроль гидравлической активности клинкера. Сущность контроля заключена в проведении физико-механических испытаний бездобавочных цементов на основе контролируемого клинкера. Анализируемые цементы изготавливают

путем совместного помола клинкера и гипсового камня в лабораторной мельнице. Корпус помольного агрегата чугунный, а мелющие тела – стальные. Измельчается стандартное количество материала до принятой дисперсности, причем время помола подлежит обязательной регистрации. Иными словами, пробы тщательно подготовлены в стандартных условиях. Данную возможность можно использовать и для определения их абразивных свойств по содержанию в них после помола ферромагнитных присадок.

Определение содержания ферромагнитных присадок к цементу можно осуществить магнетохимическим способом, используя разницу их магнитных параметров. Изменение эффективной магнитной восприимчивости цементов прямо пропорционально массе присаженого к ним ферромагнитного металла при небольших значениях его содержания. Указанная зависимость и высокая чувствительность магнетохимического метода по данному признаку определяется отличием магнитных параметров основного продукта и присадки до  $10^7$  раз. Кстати, таким образом можно оценить и степень износа рабочих поверхностей промышленных мельниц.

При наличии магнетометра время анализа для уже подготовленной в стандартных условиях пробы цемента занимает не более пяти минут. Причем характерно, что результат анализа будет зависеть от свойств каждой частицы измельченной порции. Данное обстоятельство свидетельствует о представительности предлагаемого анализа.

Для некоторых цементных заводов было проведено сопоставление гидравлической активности контрольных цементов с величиной намола к ним металлического железа, которая оценивалась в единицах возрастания эффективной магнитной восприимчивости.

Анализу подвергли среднесуточные пробы клинкера. Результаты физико-механических испытаний цементов были предоставлены сотрудниками заводских лабораторий.

Наиболее простая связь между абразивными свойствами клинкера, оцениваемыми по величине присаженого к нему при его помоле металлического железа, и прочностью цементного камня была получена: для текущих проб Старооскольского цементного завода, рис. 2.5.1; проб,

отобранных по длине печи в зоне спекания на Жигулевском комбинате строительных материалов, рис. 2.5.2; а также для трехсуточной прочности цементного камня на основе клинкера Балаклейского цементно-шиферного комбината (рис. 2.5.3).

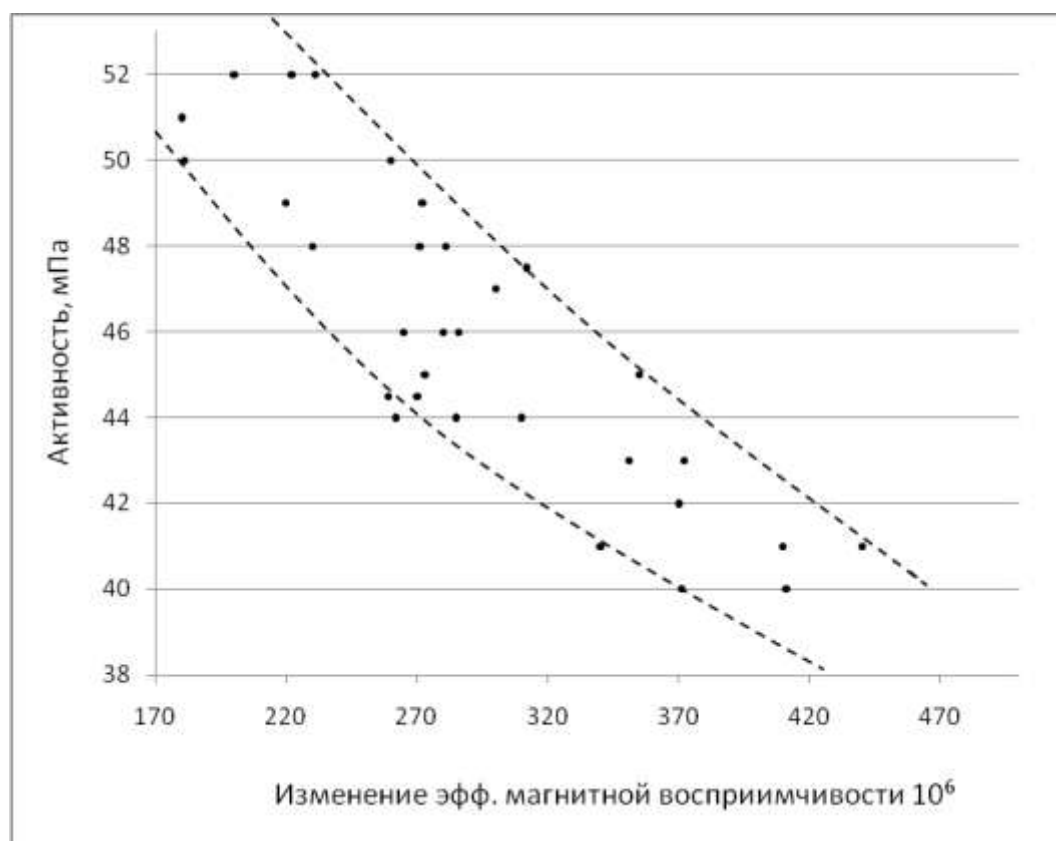


Рис. 2.5.1 - Старооскольский цементный завод

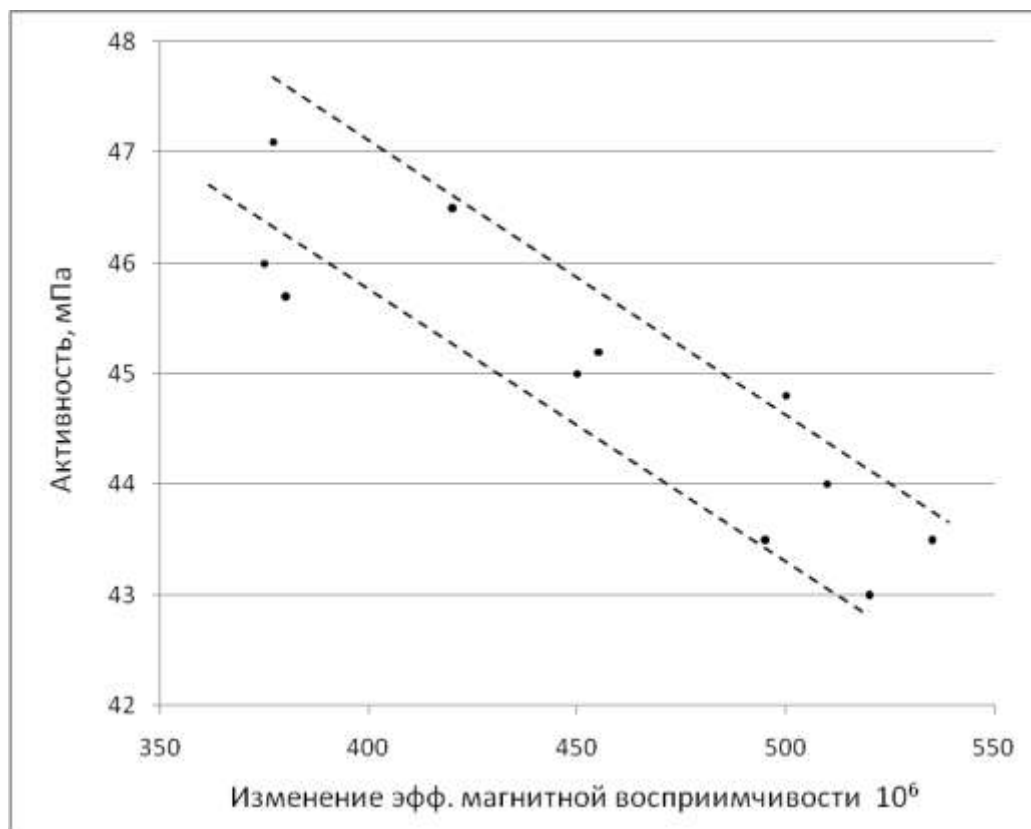


Рис. 2.5.2 - Жигулевский комбинат строительных материалов

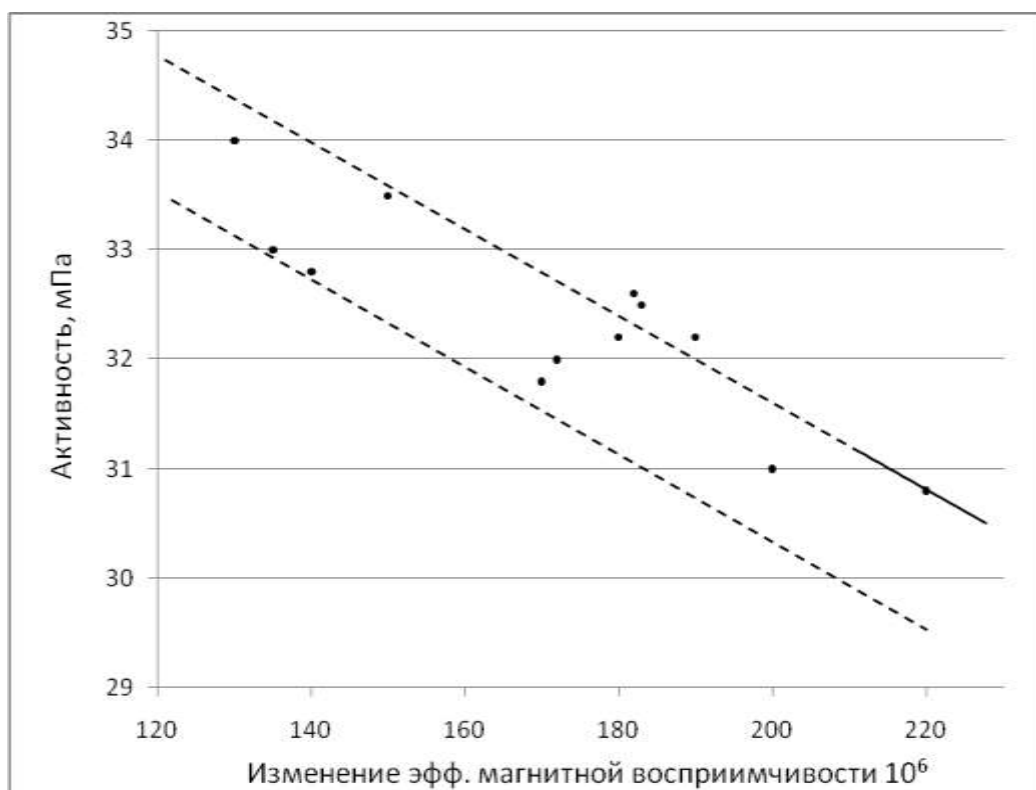


Рис. 2.5.3 - Балаклейский цементно-шиферный комбинат  
(трехсуточные пробы)



Тенденцию обратной зависимости активности цементов от увеличения количества присаженного к ним железа можно объяснить тем, что более твердый бездефектный клинкер даже после измельчения, состоит из менее активных по отношению гидратации частиц клинкерного конгломерата.

Однако, приведенные на рисунках 2.5.4 и 2.5.5 зависимости для текущих проб Рыбницкого цементного завода и ЖКСМ уже не обладают такой однозначностью, а имеют две ветви. Вначале, с увеличением эффективной магнитной восприимчивости анализируемых проб гидравлическая активность цементов снижается, а затем начинает возрастать. Данную неоднозначность можно объяснить, исходя из предположений В.Н. Юнга. Он предложил рассматривать систему твердеющего цементного камня как микробетон, где в качестве микрозаполнителя выступают остатки частиц неусвоенного клинкера. При этом прочность микробетона должна также зависеть и от прочности микрозаполнителя, как составной части всей системы. В таком случае снижение активности в левой части графиков (рис. 2.5.4 и 2.5.5) обусловлено снижением гидратационной активности клинкерных минералов по мере увеличения их степени бездефектности. Начиная с некоторого момента, частицы клинкера можно рассматривать как улучшающийся в дальнейшем микрозаполнитель, который и вызывает возрастание прочности твердеющего микробетона (правые ветви кривых). Это только теория, наверное, могут существовать и другие объяснения. На практике такой зависимостью пользоваться неудобно. В дальнейшем в случае необходимости, ситуация требует более детальных исследований. На заводах, где зависимость однозначная, метод можно использовать для экспрессного прогноза качества клинкера. Для измерений интегральной магнитной восприимчивости при намоле металлического железа нет необходимости в наличии прецизионных магнетометров, вполне достаточно чувствительности более простых приборов, например индуктивного характера.

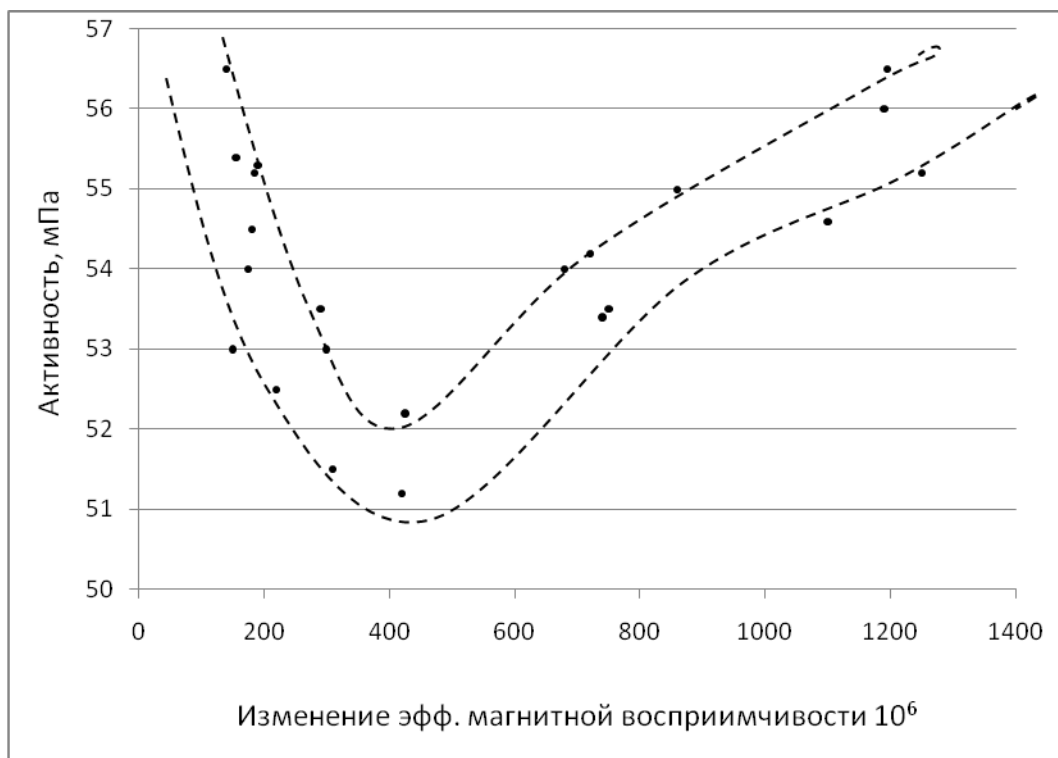


Рис 2.5.4 - Рыбницкий цементно-шиферный комбинат

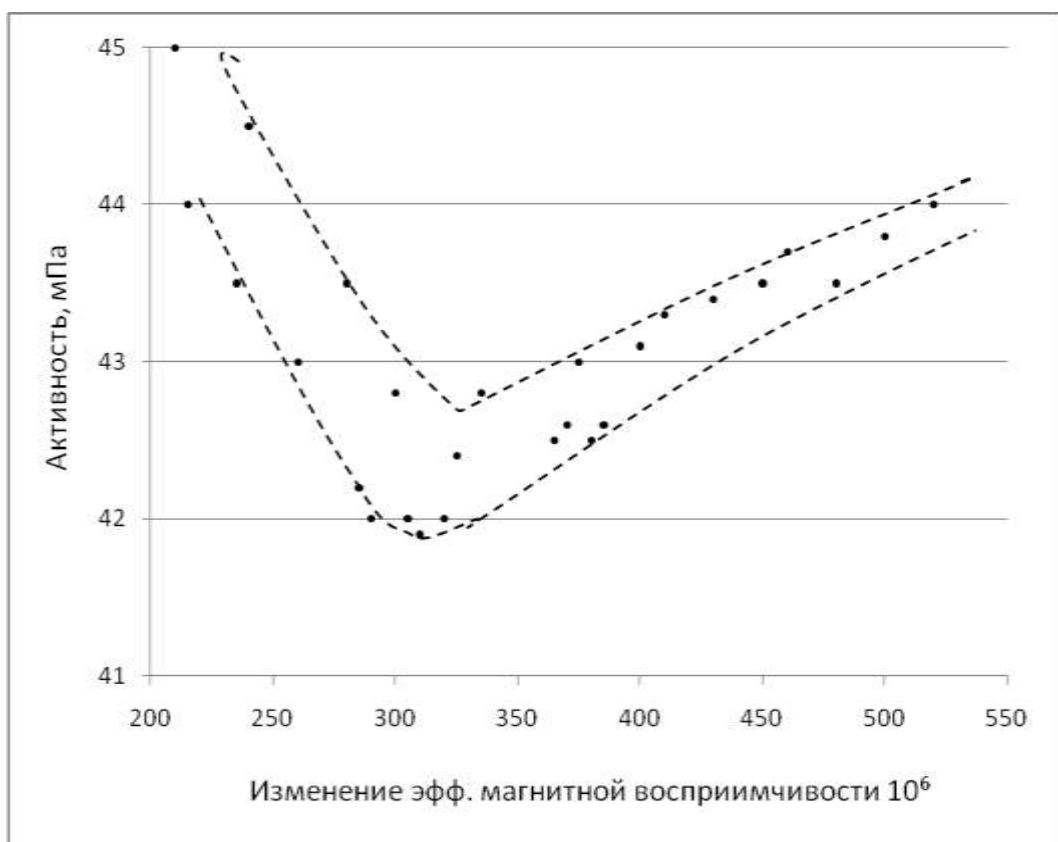


Рис. 2.5.5 - Жигулевский комбинат строительных материалов

Разброс экспериментальных точек для приведенных зависимостей можно объяснить и частичным влиянием погрешности результатов физико-механических испытаний.

### **2.5.2 Определение запесоченности цементных сырьевых материалов**

Одним из факторов, влияющих на обжигаемость цементных сырьевых смесей, является запесоченность их глинистых компонентов. По существующим представлениям наличие кварца в сырьевой смеси требует ее более тонкого помола либо повышения температуры обжига.

Заводские методики определения запесоченности глин основаны на отмучивании исходных проб глин с дополнительной обработкой полученных остатков кислотой для растворения в них твердых карбонатных включений. Иными словами, методы несложные, но достаточно трудоемкие.

Используя различия в абразивности кварцевых включений и минералов глинистой части проб, можно применить методы магнетохимии для определения содержания кварцевого песка в составе глин, контролируя количество присаженного к ним при помоле в стандартных условиях ферромагнитного материала мелющих тел. Для этой цели были составлены модельные смеси на основе глин, предварительно отмученных от твердых включений, с последующим добавлением к ним различного количества кварцевого песка.

Помол проб осуществляли в лабораторной микромельнице с корпусом и мелющими шарами из высокоуглеродистой стали. Время измельчения составляло 2 минуты. Напряженность магнитного поля, при котором проводили магнетохимические измерения образцов, составляла 1кЭ.

Полученный градуировочный график для экспрессного определения содержания песка в глинистых породах представлен на рис. 2.5.6.

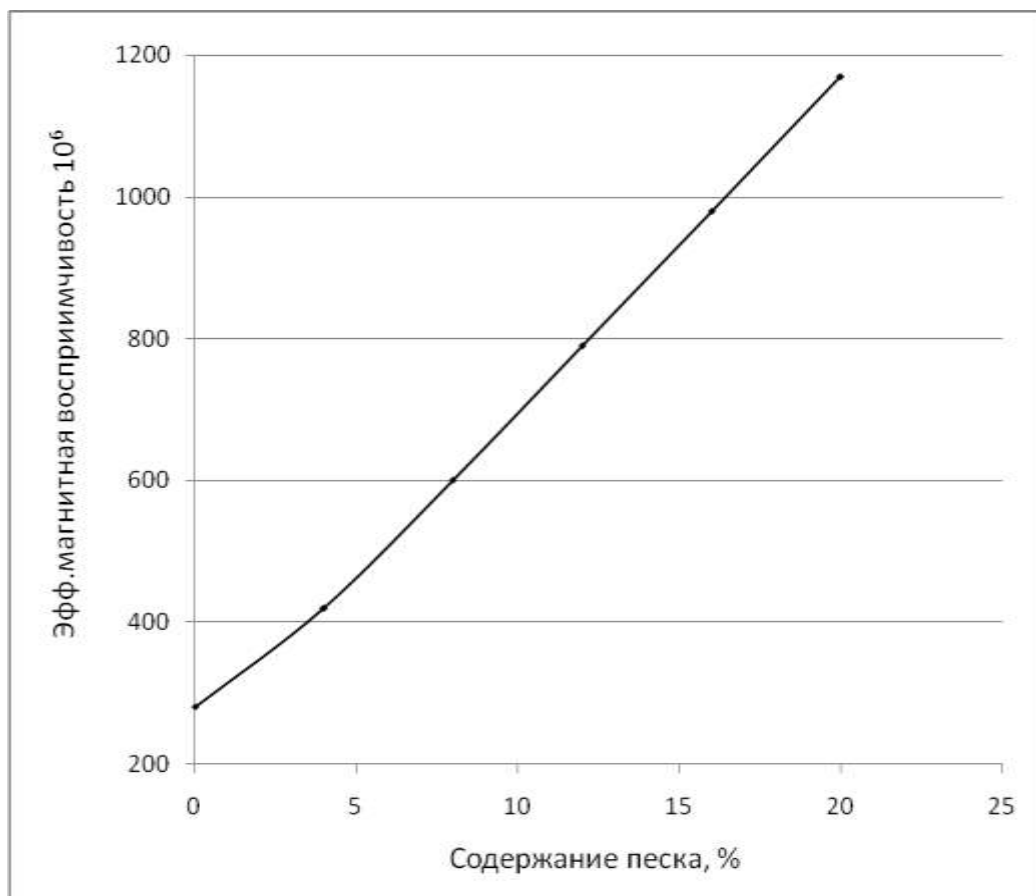


Рис. 2.5.6 - Зависимость количества намолотого железа в модельных пробах глин от содержания в их составе кварцевого песка

Как видно из приведенного рисунка, связь между содержанием песка в пробах глины и присадкой к ним металлического железа – величина прямо пропорциональная. Содержание металлической присадки оценивали по разнице магнитной восприимчивости проб, установленной до и после их помола.

Разницу в абразивных свойствах кварца либо других твердых включений по отношению к остальной части цементных сырьевых смесей можно также использовать при анализе содержания указанных примесей в сырьевых шламах, прошедших механическую обработку на оборудовании своих технологических переделов. Приведенная зависимость величины эффективной магнитной восприимчивости меловоогарочных шламов на Старооскольском цементном заводе и результаты их ситового анализа (рис. 2.5.7) подтверждают вышеизложенное.

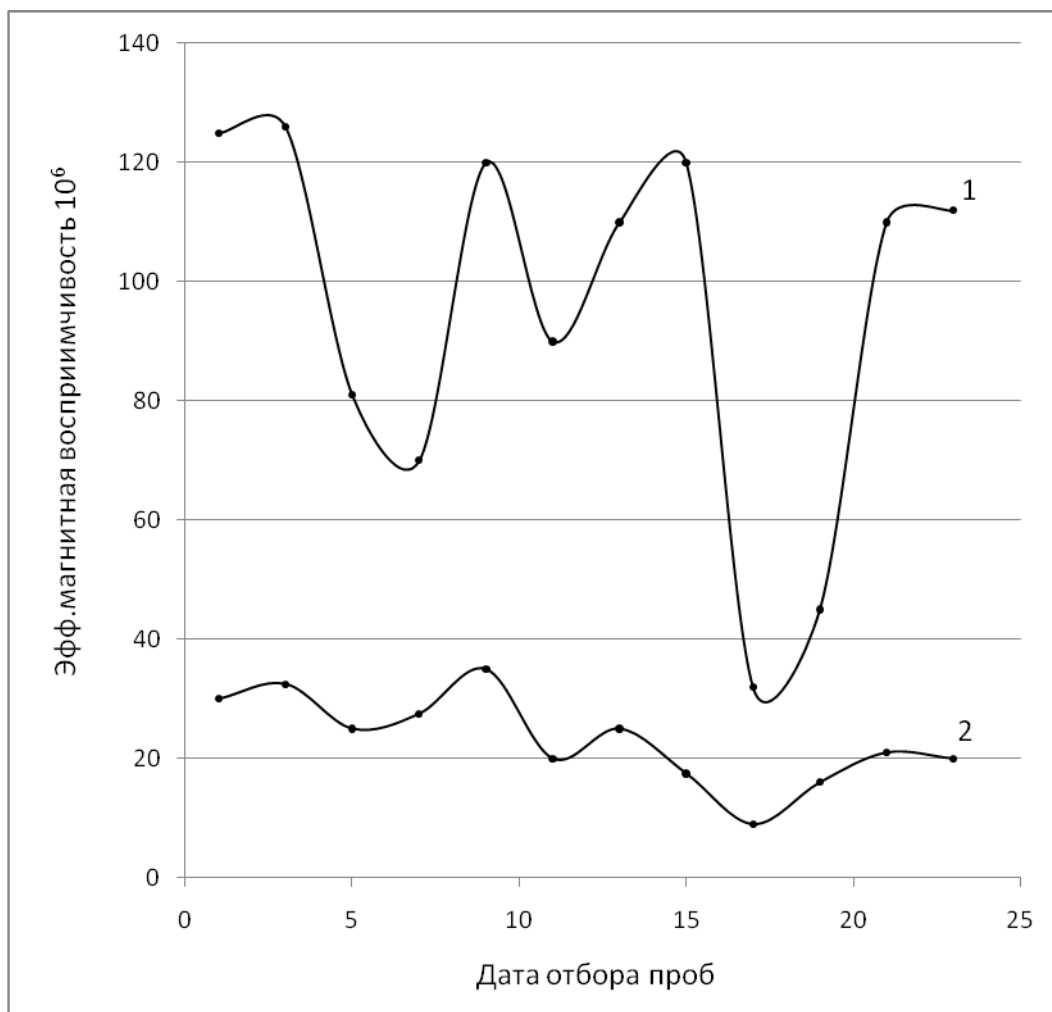


Рис. 2.5.7 - Результаты ситового и магнетохимического анализов карбонатного шлама

кривая 1 – магнетохимический анализ; 2 – ситовой анализ.

Изменения данных ситового анализа находятся в пределах остатков на сите № 005 от 2 до 7 %

Как видно, характер двух графиков симбатный, что показывает достаточную эффективность применения магнетохимического анализа для определения содержания твердых включений в производственном шламе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы, изложенные в монографии, дополняют существующую методологическую базу исследования цементных материалов. В приведенной работе заложены магнетохимические принципы системного изучения динамики и кинетики процессов формирования минералов портландцементного клинкера, как основы портландцемента.

Данный вывод подтвержден разработкой и использованием методов магнетохимии для:

- изучения последовательности формирования ферритов и алюмоферритов кальция в продуктах обжига портландцементных сырьевых смесей;
- измерения кинетических параметров процессов, протекающих с участием железосодержащих фаз исследуемых систем;
- контроля за диффузионным состоянием минералов в составе ПЦК и ПЦ с использованием вторичной термообработки анализируемых материалов, предварительно дошихтованных специальными маркерами;
- определения интегральной микротвердости клинкерного конгломерата;
- уточнения минералогического состава портландцементного клинкера;
- оценки степени завершенности минералообразования при обжиге портландцементного клинкера;
- изучения гидратации алюмоферритных фаз в составе портландцемента.

Необходимо отметить, что приведенные особенности применения магнетохимии к исследуемым объектам позволили получить новые представления о свойствах минералов портландцемента и условиях их формирования при обжиге портландцементного клинкера.

К данным представлениям можно отнести:

- предложенный механизм образования промежуточного монокальциевого феррита при формировании алюмоферритных фаз клинкера на основе двухкальциевого феррита;
- экспериментальное определение существования ограниченного сверхстехиометрического «прессинга» со стороны алюминатных фаз на условия формирования алюмоферритов кальция в составе клинкера, что

приводит к реализации алюмоферритных фаз, более разбавленных алюминатами по отношению их проектируемого состава;

- сведения об изменении магнитного состояния ионов железа при образовании в их присутствии силикатных фаз, которые дают возможность изучать особенности формирования алита и белита в составе ПЦК;

- кинетические особенности гидратации алюмоферритных фаз в составе портландцемента.

Для цементного производства практическая полезность материалов, изложенных в настоящей монографии, заключена в:

- возможности определения кинетических параметров процессов, происходящих с изменением магнитного состояния железосодержащих фаз в динамике обжига цементных сырьевых смесей, которая может способствовать дифференциации смесей по степени их подготовленности и происходящих с ними превращений в различных зонах тепловых агрегатов;

- оценке интегральной микротвердости и определении диффузионной активности минералов клинкера, способствующих прогнозированию размолоспособности клинкерного конгломерата и гидратационной активности изготовленного на его основе цемента, что позволяет осуществлять обоснованную корректировку параметров помола цемента для оптимизации энергозатрат при его изготовлении в зависимости от исходного состояния клинкерного конгломерата;

- определении степени спекания клинкера по отношению его возможного завершённого состояния, которая может характеризовать, как происходившее с материалом на завершающих стадиях обжига, так и прогнозировать потребительские свойства получаемого клинкера. Кроме того, данная характеристика содержит информацию о рациональности выбранных параметров режима работы клинкерообжигательных агрегатов;

- определении градиента химического и структурного потенциала смеси различных клинкеров по измеряемому магнетохимическому отклику анализируемой системы. Величину указанного градиента можно использовать для сопоставления продукции различных клинкерообжигательных печей, либо

для сравнения свойств продукции одной печи при текущем изменении ее сырьевого питания, а также вариаций параметров обжига;

– возможности уточнения минералогического состава портландцементного клинкера, что может быть полезным дополнением к существующим методам анализа состояния продукции цементных заводов, а также позволять более обоснованное прогнозирование строительно-технических свойств выпускаемого цемента, кроме того – корректировать тепловой баланс печного агрегата с позиции уточнения теплосодержания производимого продукта.

В завершении нужно отметить, что сделаны только первые шаги применения магнетохимии для решения проблем, связанных с исследованием, производством и использованием портландцемента. Многие ее возможности в данной области еще предстоит определить. Некоторые из необходимых направлений исследования уже обозначены в материалах настоящей работы.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баженов Ю. М. Технология бетона: уч. пос. для вузов Ю. М. Баженов. – М.: Высшая школа, 1978. – 455 с.
2. Сулименко Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе/ Л. М.Сулименко. – М: Вышш. школа,1983. – 320 с.
3. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
4. Пащенко А. А. Вяжущие материалы /А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – К. : Вища школа,1985. – 440с.
5. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский: учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1986. – 464с.
6. Бутт Ю. М. Портландцемент / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
7. Бутт Ю. М. Портландцементный клинкер / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1967. – 304 с.
8. Таймасов Б. Т. Технология производства портландцемента: учебное пособие / Б. Т. Таймасов. – Шымкент: Изд-во ЮКГУ, 2003. – 296 с.
9. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высш.школа, 1980. – 472 с.
10. Колокольников В. С. Производство цемента / В. С. Колокольников, Т. А. Осокина. – М.: Высшая школа, 1974. – 246 с.
11. Дуда В. Цемент / В. Дуда; под ред. Б. Э. Юдовича. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
12. Теория цемента/ Под ред. А. А. Пащенко. – К.: Будівельник,1991.– 186с.
13. Лурье Ю. С. Портландцемент / Ю. С. Лурье. – Л – М.: Госстройиздат, 1963. – 340 с.

14. Богданова И. В. Оперативный контроль качества материалов цементного производства / И. В. Богданова, Г. Б. Егоров. – Л.: Стройиздат, 1983. – 184 с.
15. Контроль цементного производства / под ред. А. Ф. Семендяева. – Л.: Стройиздат, 1972. – 280 с.
16. Основы приготовления портландцементных сырьевых смесей : научное издание / С. И. Данюшевский, Г. Б. Егоров, Л. В. Белов, Ю. В. Никифоров; под ред . С. И. Данюшевского – М.: Стройиздат, 1971. –182 с.
17. Сычев М. М. Алит и белит в портландцементном клинкере / М. М. Сычев, В. И. Корнеев, Н. Ф. Федоров. – М.: Стройиздат, 1965. – 152 с.
18. Торопов Н. А. Кристаллография и минералогия / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Л.: изд-во литературы по строительству, 1972. – 503 с.
19. Физическая химия силикатов : учебник для вузов / А. А. Пащенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова и др.; под ред. А. А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 367 с.
20. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Иностран. лит., 1962. – 1055 с.
21. Бойкова А. И. Твердые растворы цементных минералов / А. И. Бойкова. – Л.: Наука, 1974. – 100 с.
22. Торопов Н. А. Химия силикатов и окислов / Н. А. Торопов. – Л.: Наука, 1974. – 271 с.
23. Торопов Н. А. О твердых растворах алюмоферритов кальция / Н. А. Торопов, А. И. Бойкова // Изв. АН СССР, ОХН. – 1955. – № 6. – С. 972.
24. Бойкова А. И. Распределение трехвалентного железа в структуре алюмоферритов кальция / А. И. Бойкова, С. П. Екимов, Л. В. Грищенко // Цемент. – 1978. – № 6. – С. 6 – 8.

25. Юнг В. Н. Введение в технологию цемента / В. Н. Юнг. – Л.: Госстройиздат, 1938. – 404 с.
26. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли. – М.: Госстройиздат, 1961. – 645 с.
27. Бутт Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие для хим. техн. спец. вузов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1973. – 504 с.
28. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
29. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов / А. И. Болдырев. – Л.: Недра, 1976. – 198 с.
30. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1968. – 347 с.
31. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.
32. Берг Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – М: Наука, 1969. – 395 с.
33. Барсуков С. В. Особенности получения портландцементного клинкера из золосодержащих сырьевых смесей: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11. / Барсуков Сергей Викторович; Алтайский гос. техн. университет. – Барнаул, 2006. – 19 с.
34. Пат. 2058952 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> C04B 7/02, C04B 40/00. Портландцементный клинкер, цемент на его основе и способ изготовления коррозиестойчивого бетона / С. А. Зубехин, Б. Э. Юдович; заявители и патентообладатель ТОО «Патент-Бриз». – № 93044197/33; заявл. 31. 08. 1993; опубл. 27. 04. 1996, Бюл. № 15 (2002).

35. Карлин Р. Магнетохимия / Р. Карлин. – М.: Мир, 1989. – 400с.
36. Будников П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гистлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
37. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов–Петросян. – М.: Стройиздат, 1973. – 351 с.
38. Николаев А. П. Активность известкового компонента цементной сырьевой смеси и ее связь с процессами формирования клинкерных минералов: дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Николаев Александр Петрович; Харьковский инж. строит. ин-т. – Х. : 1985. – 210 с.
39. Применение магнетохимических методов при исследовании ферритов и алюмоферритов кальция переменного состава / О. П. Мчедлов – Петросян, А. П. Николаев, Т. Ю. Щеткина // ДАН СССР. – 1984. – т. 275. – № 6 – С 1452 – 1456.
40. Определение состава твердых растворов алюмоферритов кальция магнетохимическим методом / И. Ф. Пономарев, А. Н. Грачмян, П. П. Гайджуров, А. П. Калашников // Прикладная химия. – 1968. – т. 42.– № 10 – С. 2166 – 2169.
41. Термомагнитные исследования железосодержащей фазы портландцементного клинкера / П. П. Гайджуров, А. Н. Грачмян, И. Ф. Пономарев, В. В. Бородавкина // Тр. Новочер. политех. ин-та. – Новочеркасск, 1970. – Т. 202. – С. 17 – 21.
42. Определение состава алюмоферритов кальция с помощью ядерной гамма–резонансной спектроскопии / И. И. Мирошниченко, В. С. Кузьменко, С. Ф. Миндолин, В. К. Классен // Цемент. – 1988. – № 3. – С. 10–11.

43. Беляева В. И. Магнитные свойства антиферромагнетика  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}\text{O}_5$  и их анализ в приближении молекулярного поля / В. И. Беляева, В. С. Кузьменко, В. В. Классен и др // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29. – №1. – С. 145 – 149.
44. Миндолин С. Ф. Концентрационные фазовые переходы в твердых растворах алюмоферритов кальция и их влияние на свойства клинкера: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Миндолин Сергей Филиппович; Белг. гос. техн. ун-т. – Белгород, 2003. – 24с.
45. Зубехин А. П. Изучение состава и катионного распределения в алюмоферритной фазе цементного клинкера методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии / А. П. Зубехин, В. В. Китаев, В. М. Леонов // Изв. Сев. Кавказ. научн. центра высш. школы СССР. – 1977. – № 4. – С. 89 – 93. – (Техн. науки).
46. Классен В. К. Обжиг цементного клинкера / В. К. Классен. – Красноярск: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994. – 323 с.
47. Коленова К. Г. Факторы, определяющие состав алюмоферритной и алюминатных фаз портландцементного клинкера, их влияние на процессы образования обмазки и гранулообразования клинкера / К. Г. Коленова // Шестой международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат. – 1976. – С. 127 – 129.
48. Иващенко С. И. Исследование влияния свойств расплавов на процессы клинкерообразования: автореф. Дис канд. техн. наук: 05.17.11 / Иващенко Сергей Иванович; М., 1976. – 24 с.
49. Возможности повышения гидратационной активности портландцемента / С. И. Иващенко, Власова М. Т. // Цемент. – 1979. – № 7. – С. 10, 11.
50. Механизм образования алюмоферритной фазы и ее влияние на активность цемента / С. И. Иващенко, Власова М. Т. // Цемент. – 1982. – № 11. – С. 13, 14.

51. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М: Наука, 1971. – 1032 с.
52. Боровик Е. С. Лекции по магнетизму / Е. С. Боровик, А. С. Мильнер, В. В. Еременко. – Х.: Изд-во ХГУ, 1972. – 248 с.
53. Коганов М. И. Природа магнетизма / М. И. Коганов, В. М. Цукерник. – М.: Наука, 1982. – 192 с.
54. Селвуд П. Магнетохимия / П. Селвуд; пер. с англ. – М.: Иностран. лит., 1958. – 458 с.
55. Курбатов В. П. Измерение магнитной восприимчивости [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://source/special/magnetochem\\_3.html](http://source/special/magnetochem_3.html).
56. Калинин В.Т. Введение в магнетохимию / Ю. В. Ракитин, В. Т. Калинин – М.: Наука, 1980. – 302 с.
57. Калинин В. Т. / Современная магнетохимия: монография / Ю. В. Ракитин, В. Т. Калинин, – СПб.: Наука, 1994. – 287 с.
58. Бойкова А. И. Образование и структурные превращения цементных минералов / А. И. Бойкова, И. Ф. Румянцев // Проблемы химии силикатов. – Л.: Наука, 1974. – С. 71 – 80.
59. Химия цемента / Под ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М.: Стройиздат, 1969. – 501 с.
60. Мальквори Г. Ферритная фаза / Г. Мальквори, В. Чирилли // III Международный конгресс по химии цемента. – М.: Изд-во литературы по стр-ву, арх-ре и строит. материалам. – 1958. – С. 81 – 95.
61. Магнитные свойства минералов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerall-inf.ru/index.html>
62. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / В. М. Байрамов; под ред. В. В. Лунина – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 256 с.

- 63. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Л. Киперман. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
- 64. Крылов О. В. Гетерогенный катализ / О. В. Крылов. – М.: Изд-во: «Академкнига», 2004. – 679 с.
- 65. Стромберг. А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1973. – 480 с.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**НІКОЛАЄВ** Олександр Петрович

**ВВЕДЕННЯ У МАГНЕТОХІМІЮ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

МОНОГРАФІЯ

(Рос. мовою)

В авторській редакції

Комп'ютерне верстання: О. А. Балашова

Підп. до друку 06.09.2011      Формат 60x84/16

Друк на ризографі      Ум. друк. арк. 5,6

Тираж 500 пр.      Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,  
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: [rectorat@ksame.kharkov.ua](mailto:rectorat@ksame.kharkov.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011 р.